FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

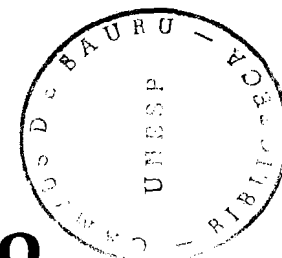
In8
2.ed.

Introdução à semimicroanálise qualitativa / Nivaldo Baccan... (et al.)
-- 2.ed. -- Campinas : Editora da UNICAMP, 1988.
(Série Manuais)

1. Semimicroanálise. I. Baccan, Nivaldo. II. Título.

CDD- 544.85

Índice para catálogo sistemático:
1. Semimicroanálise : Química qualitativa 544.85

NIVALDO BACCAN
OSWALDO E. S. GODINHO
LUIZ MANOEL ALEIXO
EDISON STEIN

INTRODUÇÃO À SEMIMICROANÁLISE QUALITATIVA

2ª edição

Campinas
1988

2º edição: 1988

EDITORA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

Reitor: Paulo Renato Costa Souza
Coordenador Geral da Universidade: Carlos Vogt

Rua Cecílio Feltrin, 253
Cidade Universitária – Barão Geraldo
Fone(0192) 39.1301 (ramais 2585 e 3412)
13.083 – Campinas – SP

ISBN: 85 - 268 - 0109 - 0
85 - 268 - 0081 - 7 / 1ª edição
Impresso no Brasil / Printed in Brazil

OS AUTORES

Nivaldo Baccan *formou-se em química pelo Irstituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, em 1971. Obteve o grau de Mestre em Química Analítica em 1975 e doutorou-se em 1981 no próprio Instituto de Química/UNICAMP.*

Desde 1972 é docente do IQ/UNICAMP onde tem ensinado Química Analítica Quantitativa, Qualitativa e Análise Instrumental nos cursos de Graduação.

A partir de 1982 tem atuado nos Cursos de Pós Graduação do IQ ministrando disciplinas relacionadas com a Análise de Traços, Química Ambiental e Espectroscopia de Absorção e Emissão Atômica aplicadas na análise química.

As áreas pincipais de pesquisa estão na Extração Líquido-Líquido de Metais e Métodos Espectroscópicos de Análise (Absorção e Emissão Atômica) Combinados com a Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

Tem apresentado trabalhos em diversos eventos científicos e publicado artigos em revistas especializadas.

É co-autor do "Manual de Segurança para Laboratório Químico", IQ/UNICAMP, off-set, 1982 e co-autor do livro texto "Química Analítica Quantitativa Elementar", Editora E. Blücher em co-edição com a Editora da UNICAMP, 2º Edição, 1985.

Oswaldo Espirito Santo Godinho *obteve os graus de Bacharel em Química, em 1960, de licenciado em Química, em 1962 e de*

Doutor em Ciências, em 1969, pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

Participou do corpo docente do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, de 1963 a 1972, onde realizou pesquisas na área de Química Analítica.

A partir de 1972 faz parte do corpo docente do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas onde ministrou disciplinas nos cursos de graduação e pós-graduação. Ainda nesta instituição vem orientado alunos de pós-graduação na realização de suas teses de mestrado e doutorado.

Tem realizado pesquisas na área de química analítica que tem resultado em publicações em revistas internacionais.

***Luiz Manoel Aleixo** formou-se em Licenciatura em Química pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras-USP. Ribeirão Preto-SP 1971. Fez o mestrado em química no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP em 1975, e o doutorado em ciências pela mesma instituição em 1980. FEz estágio no exterior na Universidade de Åbo, Åbo-Finlândia, em 1981.*

Tornou-se docente da UNICAMP a partir de 1974, no Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, tendo atuado nas disciplinas de graduação, e a partir de 1980 nas de pós-graduação.

Desde o doutorado, em 1980, tem desenvolvido diversas atividades de pesquisa e orientado várias teses de mestrado e doutorado.

Como pesquisador, apresentou comunicações em congressos nacionais e internacionais e publicou vários trabalhos de pesquisa em revistas especializadas de nível internacional.

***Edison Stein** formou-se em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em 1974. FEz o mestrado em Química Analítica, pela Universidade Estadual de Campinas, em 1977 e, cinco anos depois obteve seu doutoramento na área de Química Inorgânica, na mesma Universidade.*

Iniciou a carreira docente, em 1975, no Instituto de Química da UNICAMP, onde ministrou disciplinas de Química Geral e Análitica Qualitativa e Quantitativa até 1977, a partir dessa data se dedica ao ensino de Química Inorgânica.

Atualmente seu campo de pesquisa é na área de Química de Coordenação e Compostos Organometálicos, apresentando em eventos científicos e publicando vários trabalhos em revistas especializadas.

..."Acho que um dos maiores enganos foram cometidos quando a análise qualitativa foi suprimida do currículo. Este era um modo de introduzir a química descritiva que, se a olharmos mais a fundo, pode despertar o interesse de estudantes por reações. Eu considero as reações como sendo o coração da química. Os espectros, por exemplo, são importantes não somente por si só, mas porque eles revelam características importantes da estrutura eletrônica que, por sua vez, afeta a reatividade"...

Henry Taube

Prêmio Nobel de Química de 1983.

Chem. Eng. News, 62 (21), 32 (1984).

PREFÁCIO

Um assunto que tem sido bastante discutido é o importante papel que a Química Analítica Qualitativa pode desempenhar na formação do químico. A este respeito, nada mais esclarecedor do que um recente artigo do professor Paschoal E.A. Senise {Química Nova 5, 137 (1984)} de onde destacamos este pequeno trecho: "... o que sempre se busca conseguir é um ensino verdadeiramente formativo, e que o estudante seja estimulado a pensar, raciocinar com base nos conhecimentos que vai adquirindo e desenvolver sua capacidade criativa", para mais na frente concluir: "... é principalmente a Química Analítica que pode desempenhar, sob o aspecto pedagógico, este papel".

Resta ainda lembrar que esta disciplina tem sido considerada a maneira mais adequada para o ensino de reações químicas.

Assim, pareceu-nos que um livro tratando desta matéria seria de utilidade para os estudantes de química. Foi com isso em mente que os autores e o Editor lançaram este livro.

No mesmo, a parte experimental é precedida de uma parte teórica que trata de certos conceitos básicos que o aluno deverá relacinar com seus achados a cada momento.

O seu conteúdo é aplicado no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas já há alguns anos com

bons resultados. A parte experimental é coberta em um semestre com oito horas de atividades semanais. Entretanto o texto pode ser adaptado para outras situações de acordo com as necessidades do curso a que se destina .

Campinas, 1987

Os Autores

S U M Á R I O

Capítulo I

A MODO DE INTRODUÇÃO 21

I. 1. História da Análise Qualitativa 21

I. 2. Proposição da Análise Qualitativa 24

I. 3. Sensibilidade e Seletividade das Reações Analíticas 26

I. 4. Definição de Alguns Termos 28

I. 5. Classificação Analítica dos Cátions e Ânions 31

I. 6. Caderno de Anotações e o Relatório 33

Capítulo II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE QUALITATIVA 35

II. 1. Como Expressar as Concentrações de Soluções 35

II. 2. Equilíbrio Químico 39

II. 3. Cinética e Equilíbrio Químico 40

II. 4. Deslocamento de Equilíbrio 42

II. 5. Ionização da Água 44

II. 6. Conceito de pH 46

II. 7. Equilíbrios Envolvendo Ácidos Fracos e Bases Fracas 50

II. 8. Hidrólise de Sais 58

II. 9. Solução Tampão 66

II.10. Solubilidade de Sólidos Iônicos 70
II.11. Solubilidade e Produto de Solubilidade 75
II.12. Concentração de Íons Necessária Para Precipitação 77
II.13. Precipitação Controlada 78
II.14. Precipitação de Sulfetos 81
II.15. Separação dos Sulfetos 84
II.16. Tioacetamida na Análise Qualitativa 87
II.17. Reações de Óxido-Redução 91
II.18. Íons Complexos 101

Capítulo III
TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE QUALITATIVA 109

III. 1. Materiais 109
III. 2. Como Lavar os Tubos de Ensaio 111
III. 3. As Quantidades que Devem ser Usadas 111
III. 4. Mistura e Aquecimento de Soluções 112
III. 5. Precipitação e Separação de um Sólido 113
III. 6. Lavagem e Transferência do Precipitado 113
III. 7. Teste da Acidez do Meio 115

Capítulo IV
CÁTIONS DO GRUPO I: Na^+, K^+ e NH_4^+ 117

Propriedades dos Cátions do Grupo I 117
Reações dos Íons Sódio 118
Reações dos Íons Potássio 121

Reações dos Íons Amônio 125
Resumo das Reações dos Cátions do Grupo I 127

Capítulo V
CÁTIONS DO GRUPO II: Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+} e Sr^{2+} 129

Propriedades dos Cátions do Grupo II 129
Reações dos Íons Magnésio 131
Reações dos Íons Cálcio, Bário e Estrôncio 136
Separação dos Cátions do Grupo II 141
Resumo das Reações Usadas nas Separação dos Cátions do Grupo II 146
Esquema de Separação dos Cátions do Grupo II 147

Capítulo VI
CÁTIONS DO GRUPO III: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} e Mn^{2+} 149

Propriedades dos Cátions do Grupo III 150
Reações de Separação dos Cátions do Grupo III 152
Reações de Identificação dos Cátions do Grupo III 159
a. Ferro 159
b. Alumínio 160
c. Crômio 161
d. Zinco 162
e. Manganês 164
f. Cobalto 166
g. Níquel 168

Separação dos Cátions do Grupo III 169
Resumo das Reações Usadas nas Separações
dos Cátions do Grupo III 175
Esquema de Separação dos Cátions do Grupo III 178

Capítulo VII
CÁTIONS DO GRUPO IV: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} e Sn^{4+} 179

Cátions do Grupo IV A ou Subgrupo do Cobre:
Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}........................ 180
Dissolução dos Sulfetos 181
Propriedades dos Cátions de Subgrupo IV A 182
Reações de Separação dos Íons do Subgrupo IV A 183
Reações de Identificação dos Cátions do
Subgrupo IV A 187
a. Mercúrio 187
b. Chumbo 189
c. Bismuto 190
d. Cobre 191
e. Cádmio 192
Separação dos Cátions do Subgrupo IV A 193
Resumo das Reações Usadas nas Separações dos
Cátions do Subgrupo IV A 198
Resumo das Reações Usadas na Identificação dos
Cátions do Subgrupo IV A 199
Esquema de Separação dos Cátions do Subgrupo IV A 200
Cátions do Subgrupo IV B ou Subgrupo do Arsênio: 201
As^{3+}, As^{5+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} e Sn^{4+}.................. 201
Propriedades dos Cátions do Subgrupo IV B 201
Reações dos Íons As^{3+} e As^{5+}.......................... 202
Reações dos Íons Sb^{5+} e Sb^{3+}.......................... 205
Reações dos Íons Sn^{2+} e Sn^{4+}.......................... 208
Separação dos Cátions do Subgrupo IV B 210
Separação de Cátions do Subgrupo IV A dos
Cátions do Subgrupo IV B 212
Resumo das Reações Usadas nas Separações dos
Cátions do Subgrupo IV B 214
Esquema de Separação de Cátions do Subgrupo IV B 215
Esquema de Separação de Cátions do Subgrupo IV A
de Cátions do Subgrupo IV B 216

Capítulo VIII
CÁTIONS DO GRUPO V: Ag^{+}, Pb^{2+} e Hg_2^{2+}................... 217

Propriedades dos Cátions do Grupo V 218
Reações de Separação dos Cátions do Grupo V 220
Reações de Identificação dos Cátions do Grupo V 225
a. Prata 225
b. Chumbo 227
c. Mercúrio 229
Separação dos Cátions do Grupo V 230
Resumo das Reações Usadas nas Separações dos
Cátions do Grupo V 232
Esquema de Separação dos Cátions do Grupo V 233

Capítulo IX

PRINCÍPIO DA ANÁLISE DE ÂNIONS 235

Testes Prévios para Ânions 236

a.1. Solubilidade da Amostra 236

a.2. pH da Solução Aquosa da Amostra 237

a.3. Tratamento com H_2SO_4 Concentrado 237

a.4. Tratamento de uma Solução Aquosa da Amostra com $AgNO_3$ 239

a.5. Tratamento de uma Solução Aquosa da Amostra com $BaCl_2$ 241

Testes Específicos para a Identificação de Ânions 244

a.1. Provas Diretas 244

a.2. Extrato com Soda 244

REAÇÕES PARA ÍONS FLUORETO 247

REAÇÕES PARA ÍONS CLORETO 248

REAÇÕES PARA ÍONS BROMETO 252

REAÇÕES PARA ÍONS IODETO 256

REAÇÕES PARA ÍONS SULFATO 260

REAÇÕES PARA ÍONS NITRATO 261

REAÇÕES PARA ÍONS NITRITO 265

REAÇÕES PARA ÍONS CARBONATO 267

REAÇÕES PARA ÍONS FOSFATO 271

REAÇÕES PARA ÍONS ACETATO 272

REAÇÕES PARA ÍONS SULFETO 275

REAÇÕES PARA ÍONS BORATO 277

Capítulo X

ANÁLISE DE UMA MISTURA DE SÓLIDOS 279

a. Observação Física da Amostra 279

b. Solubilidade da Amostra em Água 279

c. Teste de Chama 280

d. Determinar os Ânions Presentes 280

e. Provas Diretas 281

f. Extrato com Soda 281

g. Determinar os Cátions Presentes 281

h. Tratamento de Resíduos Insolúveis 282

SUGESTÕES PARA LEITURAS COMPLEMENTARES 284

APÊNDICES 289

A.1. PREPARO DE SOLUÇÕES 291

A.2. MATERIAL 303

A.3. POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO 304

A.4. PESOS ATÔMICOS BASEADOS NO ISÓTOPO C=12 308

A.5. PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS 310

CAPÍTULO I

A MODO DE INTRODUÇÃO

I.1. HISTÓRIA DA ANÁLISE QUALITATIVA

As origens dos procedimentos analíticos modernos situam-se no Egito, que sem dúvida, constituia-se num dos países tecnicamente mais avançados do mundo antigo que se desenvolveu nas costas do mar Mediterrâneo. Lá se processaram metais preciosos como ouro e prata, desenvolveram a arte de tinturaria, a fabricação de vidro, a tecnologia do cobre e há também registros de que os primeiros processos de produção de cerveja e vinhos tenham sido feitos pelos egípcios.

Apesar de apresentarem um enorme desenvolvimento para a época, os processos de identificação utilizados baseavam-se inteiramente em propriedades físicas.

Com o passar dos tempos novos métodos foram sendo desenvolvidos a fim de fornecer mais informações, além das insuficientes propriedades físicas.

Por volta de 2000 anos atrás, Caius Plinius Secundus (23-79 D.C.) idealizou um teste qualitativo para detectar a contaminação do sulfato de cobre, normalmente adulterado com sulfato de ferro. Neste teste, Plinius usava uma tira de papiro umedecido numa solução do extrato de noz-degalha que era tratada com a solução a ser examinada. Se a

solução contivesse sulfato de ferro, então o papiro tornava-se preto. O componente ativo deste extrato é o ácido tânico, uma mistura de ésteres de glicose do ácido gálico contido na galha. As galhas por sua vez, são excrecências causadas por insetos parasitos sobre os galhos e troncos das plantas.

O aparecimento da análise química propriamente dita surgiu só com as experiências do cientista inglês Robert Boyle (1627-1691) que foi o primeiro químico a tentar usar compostos orgânicos (mais precisamente extratos vegetais) em química analítica. Foi Boyle que idealizou vários testes qualitativos precursores dos atuais.

Após R. Boyle, outras contribuições notáveis à química analítica foram dadas pelo sueco T.O. Bergman (1735-1784) desenvolvendo uma separação sistemática por meio de algumas reações usando o ácido sulfúrico.

Em 1813, o francês L.J. Thénard (1777-1857) propôs uma série de testes que seriam aplicados na identificação de gases quando liberados durante a análise de uma amostra desconhecida. Foi ainda Thénard que desenvolveu o primeiro processo de separação em grupos na análise qualitativa.

Posteriormente, o alemão C.R. Fresenius (1818-1897) publicou vários métodos de análise que resultaram numa separação sistemática que constitui a base dos esquemas de separações usados nos cursos de Química Analítica até hoje.

Os métodos de análise química propostos 150 anos atrás obviamente não tinham a versatilidade atual, nem mesmo o número de testes disponíveis na época se compara com o que

existe hoje.

Os testes por via seca, tal como testes de chama, surgiram com as descobertas de R. Bunsen (1811-1899) e G. Kirchoff (1824-1887) de que as cores nos espectros de chama de certos íons metálicos são características de cada metal.

Os testes até então desenvolvidos constituiam o que se conhece por macroanálise, sendo que só mais tarde é que surgiu a microanálise, apesar de que alguns dos testes propostos há muito tempo já fossem microanalíticos, como por exemplo a reação usada em 1632 para a determinação de ouro, baseada na formação de uma suspensão de ouro coloidal e hidróxido de estanho pelo tratamento do $AuCl_3$ com $SnCl_2$.

Dentro da microanálise, o teste de gota desempenha um papel importante. Um dos testes de gota mais comum é o teste de acidez ou basicidade com uma tira de papel de filtro impregnada com extratos de violetas.

Em 1859, H. Schiff (1834-1915) publicou um teste de gota no qual usava papel de filtro impregnado com carbonato de prata para detectar uréia na urina. Uma gota de urina produziu uma mancha de prata metálica de cor marrom.

Em 1898, H.P. Trey (1851-1916) demonstrou a possibilidade em se separar cobre de cádmio por meio de uma solução amoniacal, contendo estes íons, colocada numa tira de papel de filtro. Os íons cádmio localizavam-se no anel externo e podiam ser identificados com sulfeto de amônio, resultando num anel amarelo de CdS ao redor do círculo preto de CuS.

Os procedimentos de análise qualitativa no começo

do século envolviam procedimentos demorados, trabalhosos e deixavam muito a desejar quanto a sensibilidade dos testes utilizados. Isso chamou a atenção de F. Feigl* (1891-1971) que a partir de 1918 iniciou um estudo sistemático visando o desenvolvimento de reações mais sensíveis e seletivas para a maioria dos cátions e ânions. Foi ele o introdutor da análise de toque ("Spot Tests"), onde em vez de se utilizar mililitros usa-se uma ou algumas gotas de soluções. Com isto se conseguia testes mais rápidos, economia de material além de maior sensibilidade.

I.2. PROPOSIÇÕES DA ANÁLISE QUALITATIVA

A composição de uma substância pode ser determinada por uma análise. O procedimento para análise de uma substância pode ser qualitativo, isto é, vai determinar a identidade dos constituintes presentes, ou quantitativo, isto é, vai determinar a quantidade dos constituintes.

---

* É importante lembrar que após 1940 o professor F. Feigl viveu no Brasil onde realizou grande parte de sua imensa obra. Às pessoas interessadas em saber mais sobre este grande cientista aconselha-se ler o artigo do Prof. Pe. Leopoldo Hainberger, "A vida e a Obra de Fritz Feigl" Química Nova, 6, 55 (1983).

A análise qualitativa inclui, de um modo geral, um grande número de diferentes procedimentos dentre os métodos modernos, tais como espectrográficos, cromatográficos e nucleares. O método usado neste curso envolve a dissolução da amostra e a análise da solução através de reações químicas. A sequência das reações usadas na separação e identificação dos íons são essencialmente baseadas no método desenvolvido por Fresenius em 1840. Deste modo a sua importância está mais relacionada com a contribuição na formação do químico do que como uma metodologia analítica. Na realidade este curso tem sido considerado como a maneira mais racional e de baixo custo para se ensinar as reações de química inorgânica. Por outro lado, é neste curso que o aluno adquire uma compreensão dos equilíbrios iônicos e do equilíbrio químico de modo geral.

Outro fato que justifica a inclusão deste curso no currículo de química é o de desenvolver uma iniciativa considerável e a habilidade do estudante em um laboratório.

A simples análise de uma amostra desconhecida, atrai a atenção do estudante, dando-lhe uma idéia do andamento de uma pesquisa, qual seja: definir o problema e estabelecer meios de como solucioná-lo, realizar as experiências observando atentamente os resultados e finalmente tomar as decisões necessárias e chegar a uma conclusão.

Na prática é dado um problema ao estudante e ele é incentivado a resolver, tomando as próprias decisões. O estudante deverá demonstrar interesse pelos seus resultados ao sentir que na análise proposta irá comprovar sua capacidade

em executar a tarefa. Tomando consciência disso, o estudante deverá aprimorar sua dedicação no sentido de que suas experiências permitam dar respostas conclusivas.

Enquanto o programa de química geral apresenta somente noções básicas sobre o comportamento de muitos tipos de substâncias sob variadas condições, a análise qualitativa tem um objetivo mais restrito que estaria relacionado principalmente com soluções de eletrólitos. Daí, a teoria da análise qualitativa representa um estudo do comportamento de íons em solução aquosa. Entre os tópicos de maior importância na análise qualitativa estão as leis e teorias que se referem às várias formas de equilíbrio que podem existir em solução aquosa. Podemos incluir entre estes equilíbrios os conceitos de ionização, solubilidade, formação de complexos e óxido-redução.

I.3. SENSIBILIDADE E SELETIVIDADE DAS REAÇÕES ANALÍTICAS

Ao se fazer um teste analítico será necessário seguir determinadas condições, pois do contrário o resultado poderá ser errôneo. Pode-se citar a temperatura, a acidez e a concentração dos reagentes. Na concentração dos reagentes inclui-se a concentração dos íons de interesse. Por isso diz-se que existe uma concentração mínima para o íon de interesse em solução, abaixo da qual o teste será negativo. Este fenômeno está relacionado com a sensibilidade de um teste. É bom salientar-se que durante o uso de um teste de

alta sensibilidade, a possibilidade de um erro é muito grande, pois as próprias impurezas dos reagentes podem mascarar o resultado. Isso, porém, pode ser contornado quando se faz um teste em branco, que significa colocar todos os reagentes menos a substância sob exame. Daqui o próprio estudante pode deduzir também a importância da pureza dos reagentes usados.

A sensibilidade de uma reação pode ser aumentada, dentre outros meios, por uma variação na concentração dos reagentes, por uma mudança no valor do pH do meio, pela adição de solventes orgânicos miscíveis com a água, ou através de uma extração por um solvente imiscível com a água.

A extração de um composto do meio aquoso para um solvente orgânico, geralmente permite um aumento de sensibilidade na deteção de um elemento. O aumento na sensibilidade se deve primeiro, a um aumento na concentração da substância de interesse já que está sendo extraída de um volume grande (fase aquosa) para um volume menor (fase orgânica) e, segundo, ao efeito do próprio solvente, que ocasiona uma mudança na intensidade da cor e algumas vezes da própria cor do composto que está sendo extraído. Um exemplo é a extração do tiocianato férrico em uma mistura de álcool isoamílico-benzeno (4:1).

A sensibilidade de algumas reações pode ser aumentada mediante a adição de um solvente orgânico miscível com a água, por exemplo, a acetona. Neste caso ocorre um decréscimo na constante dielétrica do meio e no grau de dissociação do composto. Como exemplo considere-se a formação do

complexo $Co(SCN)_4^{2-}$, de cor azul, na presença de acetona.

Além da sensibilidade pode-se considerar a seletividade das reações nos testes analíticos. Diz-se que uma reação é seletiva quando ela ocorre somente com um número restrito de íons em determinadas condições. A seletividade de uma reação é tanto maior quanto menor for o número de íons que dá teste positivo.

Um caso especial de seletividade ocorre quando a reação dá teste positivo para um só íon e fala-se então em especificidade e em reação específica para o íon considerado.

I.4. DEFINIÇÃO DE ALGUNS TERMOS

Quando os métodos analíticos são comparados de acordo com a quantidade de substância que está sendo analisada, a seguinte classificação pode ser feita: macro-, semimicro- e microanálise.

Na macroanálise usa-se béquer de 250 ml ou tubo de ensaio grande; quando se faz alguma precipitação a quantidade de sólido formado é grande e deve ser filtrado em funil e papel de filtro.

Na semimicroanálise a quantidade de substância usada na análise é da ordem de 10 a 20 vezes menor do que a usada na macroanálise. Trabalha-se com tubos de ensaio com capacidade de 5 a 10 ml. Nas reações envolvendo precipitação, o sólido é separado da fase aquosa mediante centrifugação ou por microfiltração com pequenos funís.

Na microanálise a quantidade de amostra é aproximadamente 100 vezes menos que a quantidade usada na macroanálise. Geralmente esta técnica envolve reações de gota feitas em placas de porcelana ou mesmo o uso de um microscópio para exame de reações microcristalográficas.

Neste curso as reações serão desenvolvidas na escala semimicro e para isso o volume de soluções envolvidas nos procedimentos propostos variarão desde algumas gotas até alguns mililitros.

Tratar-se-á da identificação de íons em solução aquosa, isto quer dizer que se existir NaCl, por exemplo, identificar-se-á independentemente os íons Cl^- e os íons Na^+. A identificação dos íons será feita através de reações químicas que levam à produção de precipitados, reações coloridas ou liberação de gás.

Suponha-se, por exemplo, que deseja-se saber se uma solução contém ou não íons Co^{2+}. Os íons Co^{2+} reagem com os íons SCN^- produzindo uma coloração azul na solução, em presença de acetona. Então, se a solução a ser analisada for tratada com tiocianato e houver formação de uma solução de cor azul diz-se que foi feita a identificação do cobalto. Entretanto, a identificação pode se complicar se na solução, além de Co^{2+}, houver também Fe^{3+}, pois o Fe^{3+} produz com tiocianato uma solução de cor vermelha.

Assim, se a solução contendo Co^{2+} e Fe^{3+} for tratada com uma solução de tiocianato, a coloração vermelha produzida pelo $Fe(SCN)_6^{3-}$ irá mascarar a observação da cor azul

produzida pelo $Co(SCN)_4^{2-}$. Nesse caso diz-se que os íons Fe^{3+} interferem na identificação dos íons Co^{2+}, ou em outras palavras, o íon Fe^{3+} é um interferente. Isso torna necessário separar os íons Fe^{3+} dos íons Co^{2+} antes de se proceder a identificaçãc dos íons Co^{2+}.

Pode-se, então, utilizar a reação com sulfeto para separar íons de Fe^{3+} de íons Co^{2+}. Sem entrar em maiores detalhes, pode-se tratar a solução contendo as duas espécies com outra solução de íons S^{2-}, em certas condições de acidez, onde o cobalto precipita na forma de sulfeto e o Fe^{3+} permanece em solução.

Uma vez separado dos íons Fe^{3+}, o CoS é dissolvido com HNO_3 e uma vez tendo Co^{2+} em solução ele pode ser identificado com o tiocianato.

Então, a reação com sulfeto foi usada para se fazer a separação dos íons Co^{2+} dos íons Fe^{3+} e a reação com tiocianato foi usada para se fazer a identificação dos íons Co^{2+}.

Outro fato que deve ser salientado é que para identificação de um íon é necessário que este íon esteja em solução. Assim, para a reação do Co^{2+} com o SCN^-, o CoS deve ser, inicialmente, dissolvido. De modo que para a identificação de um elemento é preciso dissolver a amostra. Se esta fosse, por exemplo, $CoCl_2$ ela seria solúvel em água, mas no caso de CoS, a amostra é insolúvel em água, daí a dissolução deve ser feita em HNO_3.

I.5. CLASSIFICAÇÃO ANALÍTICA DOS CÁTIONS E ÂNIONS

Como não existe um esquema ideal para a análise qualitativa, de acordo com a qual cada íon seria caracterizado quando estivesse sozinho ou mesmo na presença de um grande número de outros íons, torna-se então necessário classificá-los em grupos baseando-se em algumas propriedades comuns a todos os íons de um determinado grupo. A seguir, trata-se o precipitado obtido, e os cátions de cada grupo são separados e identificados por meio de reações características.

Os cátions são subdivididos em cinco grupos analíticos, cada um dos quais tem um reagente precipitante que forma compostos insolúveis com todos os cátions desse grupo em particular. A única excessão é o grupo I para o qual não existe um reagente adequado capaz de formar precipitados com todos os cátions simultaneamente.

O Grupo I inclui os cátions dos metais alcalinos, sódio e potássio. Também é incluído neste grupo o cátion amônio, NH_4^+, pois a solubilidade de seus sais assemelha-se àquela dos sais de sódio e potássio.

O Grupo II é constituído pelos cátions dos metais alcalinos terrosos, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}, os quais são caracterizados pela insolubilidade de seus carbonatos e pela solubilidade de seus sulfetos em água.

O Grupo III é composto dos cátions Zn^{2+} e Al^{3+} e cátions de metais de transição do quarto período: Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} e Co^{2+}. Os cátions deste grupo são

caracterizados pela insolubilidade, em água, de seus sulfetos e hidróxidos e pela solubilidade destes compostos em ácidos diluídos. Estes cátions são precipitados com sulfeto de amônio.

O Grupo IV inclui os cátions Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} e Sn^{4+}. Os sulfetos destes cátions são insolúveis em água e em ácidos diluídos, consequentemente são precipitados pelo gás sulfídrico (H_2S) a partir de soluções aquosas aciduladas com ácido mineral diluído.

O Subgrupo IV B é formado pelos íons As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} e Sn^{4+}. Os cátions do subgrupo IV B são precipitados juntamente com os íons do subgrupo IV A na forma de sulfetos. Posteriormente os cátions do subgrupo IV B são separados dos cátions do subgrupo IV A pela diferença de solubilidade dos respectivos sulfetos em polissulfeto de amônio ou em hidróxido de sódio.

O Grupo V inclui os cátions Ag^{+}, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}, cujos cloretos são insolúveis em água a frio e em ácido clorídrico diluído a frio; os cloretos de todos os outros íons metálicos são solúveis.

Para análise dos ânions não existe uma separação sistemática propriamente dita. O que se faz é tratar a solução contendo os ânions com certos reagentes que precipitarão alguns deles. Se nenhum precipitado ocorrer, todos os possíveis ânions que deveriam precipitar estarão eliminados.

Será estudado neste curso doze dos ânions mais comuns encontrados num laboratório: Cl^-, Br^-, I^-, F^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, S^{2-} e BO_3^{3-}.

I.6. CADERNO DE ANOTAÇÕES E O RELATÓRIO

O caderno de laboratório deve conter uma descrição completa e precisa de todo o trabalho feito. De um modo geral, o estudante deve anotar o que ele fêz, o que ele viu e o que conclui. Deve ainda acostumar-se a escrever as equações químicas à medida que são realizadas na prática. Tudo deve ser anotado, mesmo que não seja o resultado esperado no teste feito. Eventualmente isso poderá ser útil na análise de uma amostra desconhecida.

Os resultados obtidos numa análise deverão ser entregues ao professor na forma de um relatório que poderá ter a seguinte forma: suponha para efeito de ilustração que a amostra seja constituída de $Al_2(SO_4)_3$, $ZnCl_2$ e KCl.

RELATÓRIO DA ANÁLISE DA AMOSTRA Nº 1 - DATA 10/11/86

1- Aspecto físico da amostra:
  - sólido branco, cristalino.

2- Solubilidade em água:
  - solúvel em água fria; solução incolor.

3- Análise de cátions:

a) cátions eliminados pela cor da solução: Co^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}.

b) cátions eliminados pela solubilidade da amostra: nenhum.

c) cores no teste de chama: ausência de Na^+.

d) resultado da análise sistemática de cátions: Al^{3+}, Zn^{2+} e K^+.

4- Análise de ânions:

a) pH da solução aquosa.

b) ânions eliminados pela solubilidade: CO_3^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-}.

c) tratamento com H_2SO_4 concentrado: desprendimento de um gás incolor; não corroe o vidro; fumos brancos quando em contato com NH_3: Br^-, I^-, NO_2^-, F^- ausentes; Cl^- presente.

d) tratamento com $AgNO_3$: precipitado branco, insolúvel em HNO_3, solúvel em NH_4OH: Cl^- presente, I^- e Br^- ausentes.

e) tratamento com $BaCl_2$: precipitado branco, insolúvel em HCl; SO_4^{2-} presente.

f) resultado da análise específica para ânions: Cl^- e SO_4^{2-} presentes.

5- Conclusão:

a) cátions presentes: Al^{3+}, Zn^{2+} e K^+.

b) ânions presentes: SO_4^{2-} e Cl^-.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE QUALITATIVA

II.1. COMO EXPRESSAR AS CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES*

Procura-se resumir aqui algumas maneiras de expressar a concentração:

a) Fração Molar = $\frac{\text{quantidade de um componente em moles}}{\text{quantidade total das substâncias da solução em moles}}$

Considere-se o cálculo das frações molares do álcool e da água numa solução contendo 2 moles de álcool e 3 moles de água.

----

* COMENTÁRIOS A RESPEITO DA CONVENÇÃO DA IUPAC

De acordo com a adoção pela IUPAC dos sistemas SI, o mol é tomado como a unidade da "quantidade de substância", independente da entidade a que se refira: átomos, moléculas, íons, elétrons, outras partículas ou grupos específicos de tais partículas.

Então,

$$n(H_2O) = 3$$

e

$$n(C_2H_5OH) = 2$$

$$\text{Fração Molar da água} = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(C_2H_5OH)} = \frac{3}{3+2} = 0{,}6$$

$$\text{Fração Molar do álcool} = \frac{n(C_2H_5OH)}{n(H_2O) + n(C_2H_5OH)} = \frac{2}{3+2} = 0{,}4$$

b) $\text{Molaridade} = \dfrac{\text{quantidade de soluto em moles}}{\text{volume da solução em litros}}$

A unidade resultante será $mol.\ell^{-1}$. A molaridade é representada pela letra "M" maiúscula.

Por conseguinte, numa solução contendo 2 moles de H_2SO_4 em 20 litros de solução a molaridade do H_2SO_4 será dada por:

$$M = \frac{2}{20} = 0{,}1 \text{ moles}.\ell^{-1}$$

Em consequência, termos como: fórmula-grama, átomo-grama, íon-grama, solução formal e outros, não devem mais ser usados. Mesmo o uso dos termos: Normal e equivalente, não são recomendados pela IUPAC. Entretanto, ela admite o uso destes termos e apresenta certas orientações a respeito do emprego das mesmas. Para maiores detalhes ver: T.S. West, Pure & Appl. Chem. 80, 325-328 (1978).

Diz-se que essa solução é 0,1 molar em H_2SO_4, o que é representado por "H_2SO_4 0,1M".

c) $\text{Molalidade} = \dfrac{\text{quantidade do soluto em moles}}{\text{massa do solvente em kilogramas}}$

A unidade resultante será $mol.kg^{-1}$. A molalidade é representada pela letra "m" minúscula.

Considere-se o cálculo da molalidade de uma solução contendo 0,2 moles de HCl em 100 gramas de água. Substituindo-se os valores numéricos na equação acima, tem-se:

$$m = \frac{0{,}2}{0{,}100} = 2 \text{ mol}.kg^{-1}$$

Diz-se que essa solução é 2 molal em ácido clorídrico, o que é representado por "HCl 2m".

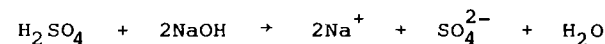
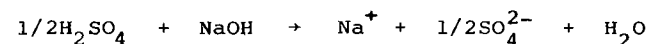
d) $\text{Normalidade} = \dfrac{\text{quantidade de soluto em moles de equivalente}}{\text{volume da solução em litros}}$

A normalidade é representada pela letra "N" maiúscula e a unidade é $mol.\ell^{-1}$.

Considere-se a titulação baseada na reação:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} + H_2O$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$1/2H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na^+ + 1/2SO_4^{2-} + H_2O$$

No ponto de equivalência desta titulação uma espécie ($1/2H_2SO_4$) reage com uma espécie NaOH. O fator 1/2 é chamado de fator de equivalência. Então uma espécie ($1/2H_2SO_4$) corresponde ao equivalente do H_2SO_4 nesta reação.

Desta maneira, uma solução 1 Normal em H_2SO_4 conterá 1 mol de ($1/2H_2SO_4$) por litro de solução. Como a massa molar de ($1/2H_2SO_4$) é 49 g/mol, esta solução conterá 49 g de H_2SO_4 por litro de solução. Esta solução será representada por "$H_2SO_4$1N- feq = 1/2", onde "feq" é o fator de equivalência do ácido sulfúrico.

e) Porcentagem em volume = $\dfrac{\text{volume do soluto}}{\text{volume da solução}} \times 100$

Esta maneira de expressar a concentração das soluções é representada por: % (v/v).

Considere-se uma solução aquosa-alcoólica contendo 95 ml de álcool para cada 100 ml de solução. Substituindo-se os valores númericos na equação acima obtém-se o valor de 95% para a porcentagem de álcool em volume.

f) Porcentagem em Peso = $\dfrac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100$

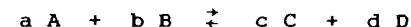
A porcentagem em peso é representada por: % (m/m).

Assim uma solução de água oxigenada 3 por cento em peso, (3% (m/m)), contém 3 g de H_2O_2 por 100 g da solução.

II.2. <u>EQUILÍBRIO QUÍMICO</u>

Quando certas substâncias são postas a reagir, o que ocorre mais frequentemente é a reação não se completar. Na realidade à proporção que a reação vai ocorrendo as concentrações dos reagentes vão diminuindo até atingir um ponto em que permanecem constantes. Este estado em que as concentrações dos reagentes permanecem constantes é chamado estado de equilíbrio.

Considere-se a seguinte reação ocorrendo em solução.

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$$

em que A e B são os reagentes e C e D são os produtos da reação. Suponha-se que todas as espécies são solúveis no meio em que a reação é realizada.

Imagine-se uma experiência em que se parte de certas concentrações iniciais de A e B. À medida que a reação vai ocorrendo as concentrações de A e B vão diminuindo e as concentrações de C e D vão aumentando até atingir o estado de equilíbrio. No estado de equilíbrio as concentrações de todas as espécies permanecem inalteradas. Neste estado observa-se experimentalmente que a relação

$$\frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} = K$$

assume um valor constante.

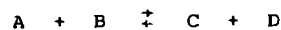
Na expressão acima os símbolos entre colchetes representam concentrações em moles por litro e os expoentes representam os coeficientes na reação. A constante, K, é chamada constante de equilíbrio, a qual é característica para uma dada reação e varia apenas com a temperatura. A condição de equilíbrio dada pela expressão acima é chamada lei do equilíbrio químico.

II.3. CINÉTICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO

Apesar da lei do equilíbrio químico ser um fato experimental, ela pode ser justificada pelos princípios da cinética química, levando-se em conta que no estado de equilíbrio as velocidades* da reação direta e inversa são iguais.

Considere-se o equilíbrio em solução descrito pela equação:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

----

* Considerações a respeito do uso da lei de velocidade de reação para provar a existência do equilíbrio ou deduzir a forma da expressão da constante de equilíbrio, são apresentados por K.J. Mysels no artigo "The Laws of Reaction Rates and of Equilibrium", J. Chem. Ed., 33, 178 (1956).

A reação poderia se dar numa única etapa ou em mais de uma etapa. Entretanto, a expressão de equilíbrio será a mesma independente o mecanismo da reação, isto é, independente da série de etapas através das quais a reação se dá.

Seja o caso em que a reação se dá numa única etapa. Então, tem-se para a reação direta:

$$\text{velocidade} = K_1[A][B]$$

e para a reação inversa:

$$\text{velocidade} = K_2[C][D]$$

onde, K_1 e K_2 representam as constantes de velocidade das reações direta e inversa, respectivamente.

Como no estado de equilíbrio a velocidade da reação direta e reação inversa são iguais:

$$K_1[A][B] = K_2[C][D]$$

Daí tem-se que:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_2}{K_1}$$

Como K_1 e K_2 são constantes numa dada temperatura, a relação entre K_2 e K_1 também será uma constante.

É também possível demonstrar através dos mesmos princípios da cinética química que para reações que ocorrem

em mais de uma etapa a expressão da ação das massas é uma constante no estado de equilíbrio. Neste caso leva-se em conta o fato de que no estado de equilíbrio as velocidades das reações direta e inversa de cada etapa são iguais.

II.4. DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO

Suponha-se que tem-se um dado volume de uma solução em que foi adicionado C moles por litro de uma espécie AB que se dissocia em água de acordo com a equação:

$$AB \rightleftarrows A + B \quad (1)$$

Essa dissociação ocorrerá até atingir o estado de equilíbrio da reação, onde tem-se que:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K \quad (2)$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação.

Suponha-se agora que se adiciona uma certa quantidade de A à mistura em equilíbrio descrita acima. Admitindo-se que o volume da solução não seja alterado, então irá aumentar a concentração de A, uma das espécies que participam do equilíbrio descrito pela equação (1).

Se nada ocorrer com as concentrações de B e AB o sistema não estará no estado de equilíbrio pois:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} > K$$

Logo, haverá combinação das espécies A e B com a consequente formação de AB de acordo com a equação (1) até que o estado de equilíbrio seja reestabelecido, isto é, até que a igualdade dada pela equação (2) seja novamente satisfeita. Diz-se então que a adição da espécie A ocasionou um deslocamento do equilíbrio descrito pela equação (1) para a esquerda.

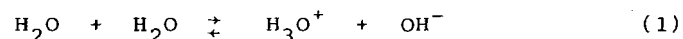
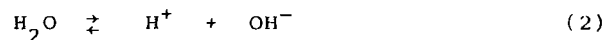
Pelo mesmo raciocínio discutido, é fácil ver que a adição da espécie B, à mistura em equilíbrio, levará também a um deslocamento do equilíbrio para a esquerda, de acordo com a equação (1).

Considere-se agora o que ocorrerá se for adicionado mais AB à mistura inicial em equilíbrio sem alterar o volume da solução. Neste caso, se nada ocorresse, a relação [A][B]/[AB] seria menor do que a constante de equilíbrio K e portanto o sistema não estará no estado de equilíbrio. Então haverá dissociação de moléculas da espécie AB produzindo espécies A e B até que se estabeleça novamente o estado de equilíbrio, isto é, até que a igualdade dada pela equação (2) seja novamente satisfeita. Fala-se então que o equilíbrio representado pela equação (1) foi deslocado para a direita.

II.5. IONIZAÇÃO DA ÁGUA

A água seria, à primeira vista, considerada não condutora de eletricidade. Entretanto, é possível detetar uma pequena corrente fluindo através da água quando aparelhos bastantes sensíveis são usados. Esta pequena condutância evidência a presença de íons que devem provir da própria dissociação da água.

A formação desses íons pode ser descrita pela seguinte equação.

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (1)$$

Apesar do próton não estar livre, mas associado a moléculas de água com formação do íon hidroxônio, H_3O^+, a ionização da água costuma ser descrita de maneira simplificada pela equação:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (2)$$

Este equilíbrio pode ser descrito pela expressão:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \qquad (3)$$

Como a concentração da água, $[H_2O]$, pode ser considerada constante em soluções diluídas, a mesma pode ser com-

binada com K para dar uma nova constante, K_{H_2O}:

$$K\,[H_2O] = K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \qquad (4)$$

Este produto é chamado "produto iônico da água" e seu valor é igual a $1,0 \times 10^{-14}$ à 25^oC. Outros valores para diferentes temperaturas se encontram na Tabela II.1.

TABELA II.1. Produtos Iônicos da Água*

^oC	K_{H_2O}	pK_{H_2O}
0	$0,12 \times 10^{-14}$	14,93
5	$0,18 \times 10^{-14}$	14,73
10	$0,29 \times 10^{-14}$	14,53
15	$0,45 \times 10^{-14}$	14,35
20	$0,68 \times 10^{-14}$	14,17
25	$1,01 \times 10^{-14}$	14,00
30	$1,47 \times 10^{-14}$	13,83
50	$5,48 \times 10^{-14}$	13,26

* W. Stumm & J.J. Morgan. "Aquatic Chemistry", John Wiley & Sons, 1981, p.127.

II.6. CONCEITO DE pH

De uma maneira bem simples, o pH é definido pela equação:

$$pH = -\log[H^+] \quad (5)$$

analogamente, o pOH é definido como:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (6)$$

Considere-se o cálculo do pH da água pura. Observa-se, de acordo com a equação (2), que para cada íon H^+ é produzido um íon OH^-. Então na água pura:

$$[H^+] = [OH^-] \quad (7)$$

Substituindo a expressão de $[OH^-]$ desta equação (7) na equação (4), tem-se:

$$[H^+]^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

donde, $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7}$ moles.ℓ^{-1}

e $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$moles.$\ell^{-1}$

o pH desta solução será dado por:

$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7$$

e o pOH será dado por:

$$pOH = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7$$

Na água pura ou noutra solução na qual a concentração dos íons H^+ é igual à concentração dos íons OH^-, a condição de neutralidade é satisfeita.

Então, numa solução neutra:

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-7}$$

$$[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$$

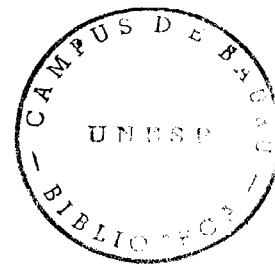
$$pH = 7$$

$$pOH = 7$$

Considere-se agora o cálculo do pH de uma solução 1×10^{-3} M de HCl. Como o HCl é um ácido totalmente dissociado:

$$[H^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

donde,

$$pH = -\log(1 \times 10^{-3}) = 3$$

A concentração de OH pode ser calculada pela equação (4), como segue:

$$[OH^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-11}$$

donde,

$$pOH = -\log (1 \times 10^{-11}) = 11$$

Este é um exemplo de uma solução ácida, onde:

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

$$pH > 7$$

$$[OH^-] < 1 \times 10^{-7} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

$$pOH > 7$$

Considere-se agora o cálculo do pH de uma solução 1×10^{-4} M de NaOH. Nesta solução:

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

donde,

$$pOH = -\log (1 \times 10^{-4}) = 4$$

A concentração dos íons H^+ pode ser calculada pela equação (4):

$$[H^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-4}} = 1 \times 10^{-10} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

donde,

$$pH = -\log (1 \times 10^{-10}) = 10$$

Este é um exemplo de uma solução alcalina (ou básica), onde:

$$[OH^-] > [H^+]$$

$$[H^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

$$pH > 7$$

$$[OH^-] > 1 \times 10^{-7} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

$$pOH < 7$$

Na prática a acidez ou basicidade de uma solução pode ser determinada por meio de indicadores, substâncias orgânicas que mudam de cor de acordo com a concentração dos íons H^+ e OH^-.

II.7. EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO ÁCIDOS FRACOS E BASES FRACAS

II.7.a. Ácidos Fracos

Quando um ácido fraco é dissolvido em água, estabelece-se o equilíbrio:

$$HX \rightleftarrows H^+ + X^-$$

A expressão da constante de equilíbrio dessa reação é dada por:

$$K = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

Esta constante é chamada de constante de dissociação do ácido fraco HX e é representada por K_a ou K_{HX}.

A Tabela II.2 apresenta valores para a constante de dissociação de alguns ácidos fracos.

Considere-se o cálculo das concentrações das espécies presentes e do pH de uma solução 0,100 M de ácido acético (HAc).

Constante de dissociação do ácido acético = $1,8 \times 10^{-5}$.

A reação de dissociação do ácido acético é representada pela equação:

$$HAc \rightleftarrows H^+ + Ac^- \qquad (1)$$

e a expressão da constante de dissociação é dada por:

$$K = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \qquad (2)$$

Considere-se que x moles de ácido acético se encontram dissociados por litro de solução no estado de equilíbrio. Pela equação de dissociação do ácido acético vê-se que para cada mol de HAc que se dissocia se formam 1 mol de íons H^+ e 1 mol de íons Ac^-.

Assim no estado de equilíbrio as concentrações das várias espécies presentes serão dadas por:

$$[HAc] = 0,100 - x \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[H^+] = x \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[Ac^-] = x \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Substituindo-se estes valores e o valor da constante de dissociação do ácido acético na equação (2), tem-se:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0,100 - x)} \qquad (3)$$

Admitindo-se que x é pequeno em relação a 0,100 a concentração de ácido acético pode ser aproximada para:

$$[HAc] = 0,100$$

Então a equação (3) torna-se:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,100}$$

donde:

$$x^2 = 1,8 \times 10^{-6}$$

e

$$x = 1,34 \times 10^{-3}$$

Então no estado de equilíbrio as concentrações das várias espécies presentes serão dadas por:

$$[HAc] = 0,100 \text{ moles}.\ell^{-1}$$

$$[H^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ moles}.\ell^{-1}$$

$$[Ac^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ moles}.\ell^{-1}$$

Ve-se que o erro resultante na concentração de ácido acético não dissociado, em virtude da aproximação feita acima, é de 1,34% e então a aproximação pode ser considerada aceitável.

$$\text{Erro} = \frac{1,34 \times 10^{-3}}{0,100} \times 100 = 1,34\%$$

Em geral considera-se que a aproximação feita acima é aceitável quando este erro é menor que 5%. Em caso contrário o valor de x deve ser calculado a partir da equação sem aproximação (equação (3)).

Considere-se agora o cálculo do pH desta solução.

Como nesta solução:

$$[H^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ moles}.\ell^{-1}$$

o pH da mesma será dado por:

$$pH = -\log 1,34 \times 10^{-3}$$

Donde,

$$pH = 2,87$$

Certos ácidos chamados ácidos fortes, para os quais o valor da constante de dissociação é alta (>1), podem ser considerados 100% dissociados nas concentrações usuais. É o que ocorre com os ácidos perclórico, clorídrico, nítrico e sulfúrico. Assim a concentração de íons H^+ em uma solução 0,10 M de HCl é igual a 0,10 M.

II.7.b. Bases Fracas

Como no caso dos ácidos fracos, considera-se bases fracas aquelas que são moderadamente dissociadas em água. Quando dissolve-se a base fraca BOH em água, estabelece-se o equilíbrio.

$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$

Cuja expressão da constante de equilíbrio é dada

pela equação:

$$K = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

A constante K é chamada de constante de dissociação da base BOH e é representada por K_b ou K_{BOH}.

Como exemplo de base fraca tem-se a amônia, que se dissocia segundo a equação:

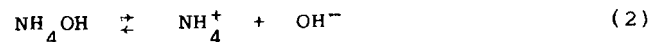
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad (1)$$

e cuja constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Na Tabela II.3 tem-se o valor das constantes de dissociação de várias bases fracas.

Às vezes, a dissociação da amônia é expressa pela equação:

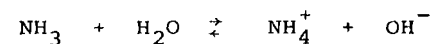
$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$

Entretanto, é mais correto expressar como em (1) uma vez que não há evidência da existência de moléculas de NH_4OH em solução aquosa.

Considere-se o cálculo das concentrações das espécies presentes e do pH de uma solução 0,100 M de amônia.

A constante de dissociação da amônia é igual a

$1,8 \times 10^{-5}$.

A reação de dissociação da amônia é representada pela equação:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

e a expressão da constante de dissociação da mesma é dada por:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Considere-se que no estado de equilíbrio x moles de amônia se encontram dissociados por litro de solução. Por outro lado, pela equação de dissociação da amônia, para cada mol de amônia que se dissocia se formam 1 mol de íons NH_4^+ e 1 mol de íons OH^-. Assim as concentrações das várias espécies presentes no estado de equilíbrio serão dadas por:

$$[NH_3] = 0,100 - x \quad moles.\ell^{-1}$$
$$[NH_4^+] = x \quad moles.\ell^{-1}$$
$$[OH^-] = x \quad moles.\ell^{-1}$$

Substituindo-se estes valores e o valor da constante de dissociação da amônia na expressão da constante de equilíbrio, tem-se:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0,100 - x)}$$

Como no problema referente ao ácido acético, esta equação pode ser aproximada para:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,100}$$

donde,

$$x^2 = 1,8 \times 10^{-5} \quad \text{e}$$

$$x = 1,34 \times 10^{-3}$$

Então as concentrações das várias espécies no estado de equilíbrio serão as seguintes:

$$[NH_3] = 0,100 \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[NH_4^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[OH^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Considere-se agora o cálculo do pH desta solução. Substituindo-se o valor da concentração de íons OH^- na expressão do produto iônico da água tem-se:

$$[H^+] = \frac{1,0 \ . \ 10^{-14}}{1,34 \ . \ 10^{-3}} = 7,5 \times 10^{-12} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Assim,

$$pH = -\log 7,5 \times 10^{-12}$$

$$pH = 11,13$$

Certas bases, chamadas bases fortes, como NaOH e KOH são consideradas 100% dissociadas em solução. Assim a concentração de íons OH^- de uma solução 0,10 M de NaOH é igual a 0,10 M.

TABELA II.2. Constantes de Dissociação de Ácidos Fracos

Ácido	Equilíbrio	K_a	pK_a
Acético	$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^+ + C_2H_3O_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Benzóico	$HC_7H_5O_2 \rightleftarrows H^+ + C_7H_5O_2^-$	$6,6 \times 10^{-5}$	4,18
Bórico	$HBO_2 \rightleftarrows H^+ + BO_2^-$	$6,0 \times 10^{-10}$	9,22
Carbônico	$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$4,6 \times 10^{-7}$	6,34
	$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25
Ciânico	$HCNO \rightleftarrows H^+ + CNO^-$	$2,2 \times 10^{-4}$	3,66
Fórmico	$HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$	$1,7 \times 10^{-4}$	3,77
Cianídrico	$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
Fluorídrico	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	$2,4 \times 10^{-4}$	3,62
Sulfídrico	$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$	$1,0 \times 10^{-5}$	7,00
	$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$	$1,2 \times 10^{-13}$	12,92
Nitroso	$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$5,1 \times 10^{-4}$	3,29
Fosfórico	$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \times 10^{-3}$	2,12
	$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^-$	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21
	$HPO_4 \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$	4.8×10^{-13}	12,32

TABELA II.3. Constantes de Dissociação de Bases Fracas

Base	Equilíbrio	K_b	pK_b
Amônia	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,79
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4,6 \times 10^{-10}$	9,34
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25
Hidroxilamina	$NH_2OH \rightleftarrows NH_2^+ + OH^-$	$6,6 \times 10^{-9}$	8,18
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftarrows C_5H_5NH^+ + OH^-$	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Quinoleína	$C_9H_7N + H_2O \rightleftarrows C_9H_7NH^+ + OH^-$	$0,1 \times 10^{-8}$	9,0
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N + H_2O \rightleftarrows (C_2H_5)_3NH^+ + OH^-$	$2,6 \times 10^{-4}$	3,58

II.8. HIDRÓLISE DE SAIS

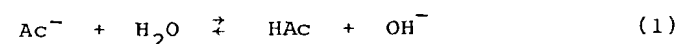
Quando certos sais, como NaCl, são dissolvidos em água a solução será neutra como a água pura. Nestas soluções as concentrações de H^+ e OH^- serão iguais e portanto o pH será igual a 7.

No entanto, quando se dissolvem certos sais como NH_4Cl e NaAc em água a solução resultante não será neutra.

No caso do NH_4Cl se obterá uma solução ácida e no caso do NaAc uma solução básica.

Considere-se o que ocorre quando se dissolve o acetato de sódio em água.

Os íons Ac^- reagem com a água segundo a equação:

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^- \qquad (1)$$

cuja expressão da constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \qquad (2)$$

Esta constante é chamada de constante de hidrólise do sal, que pode ser calculada a partir da constante de dissociação do ácido e do produto iônico da água, pela equação:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (3)$$

Tomando-se as expressões das constantes de dissociação do HAc do produto iônico da água:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \qquad (4)$$

e

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \qquad (5)$$

e substituindo-se as expressões de K_a e K_{H_2O} das equações (4) e (5) na equação (3), tem-se:

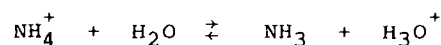
$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

Este cálculo da constante de hidrólise de um sal a partir da constante de dissociação do ácido além de simples é útil, já que as constantes de dissociação de ácidos são encontradas em tabelas, o que não ocorre com as constantes de hidrólise.

Considere-se o cálculo da constante de hidrólise do íon Ac^- a partir do valor da constante de dissociação do HAc ($1,8 \times 10^{-5}$) e do produto iônico da água ($1,0 \times 10^{-14}$).

$$K_h = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

Considere-se agora uma solução de NH_4Cl. O íon NH_4^+ cede um próton à água estabelecendo-se o equilíbrio:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

A expressão da constante de equilíbrio para esta reação é dada pela equação:

$$K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

O valor da constante de hidrólise pode ser calculada pela equação:

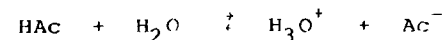
$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \qquad (6)$$

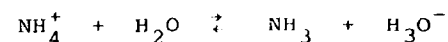
onde K_b representa a constante de dissociação da amônia.

Substituindo-se os valores de K_b ($1,8 \times 10^{-5}$) e K_{H_2O} ($1,0 \times 10^{-14}$) na equação (6) tem-se:

$$K_h = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

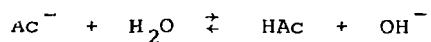
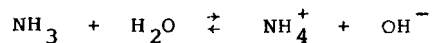
De acordo com o conceito de Bronsted e Lowry ácido é uma substância capaz de ceder prótons e base é uma substância capaz de receber prótons. Considere-se a equação que representa a chamada dissociação do ácido acético em água:

$$HAc + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Ac^-$$

O que realmente acontece entretanto é que o ácido acético cede prótons à água e portanto é um ácido de acordo com o conceito de Bronsted e Lowry. Considere-se agora a equação que representa a chamada reação de hidrólise do íon NH_4^+:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^-$$

Observa-se que com o íon ocorre algo análogo ao que ocorre com o ácido acético, isto é, ele cede prótons à água e portanto é um ácido de acordo com o conceito de Bronsted e Lowry.

Veja-se agora comparativamente as equações que representam a chamada dissociação da amônia em água e a chamada hidrólise de íons acetato:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-$$

Vê-se que ambas substâncias funcionam como aceitadores de prótons da água e portanto são bases de acordo com o conceito apresentado acima.

Portanto tanto a hidrólise de cátions como a hidrólise de ânions podem ser entendidas como reações ácido-base de acordo com o conceito de Bronsted e Lowry. Entretanto o termo hidrólise de sais continua a ser usado por tradição.

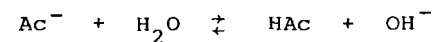
Na verdade, a hidrólise de sais em soluções aquosas é simplesmente um caso especial de reações protolíticas, ou seja qualquer processo que envolva reações entre os íons de um sal e a água.

Nota-se facilmente que a causa principal da hidrólise consiste na formação de uma substância pouco dissociada e daí, dependendo da força do ácido e da base que formam o sal, a hidrólise pode resultar numa solução ácida ou alcalina.

O termo hidrólise de sais é usado somente como um termo tradicional, que mostra o fato da variação do pH de uma solução à qual se adicionou sais contendo íons protoliticamente ativos.

Tome-se como exemplo o cálculo das concentrações das espécies presentes e do pH de uma solução 0,10 M de acetato de sódio. Constante de hidrólise do íon acetato é de $5,6 \times 10^{-10}$.

A equação que representa a hidrólise é a seguinte:

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-$$

e a expressão da constante de hidrólise do íon acetato é dada por:

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

Suponha-se que no estado de equilíbrio x moles de acetato se encontram hidrolisados. Pela equação de hidrólise vê-se que para cada mol de íon acetato que se hidrolisa formam-se 1 mol de ácido acético e 1 mol de íons hidroxila. Então no estado de equilíbrio tem-se:

$$[Ac^-] = 0,100 - x \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[HAc] = x \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[OH^-] = x \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Substituindo na expressão da constante de equilíbrio:

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{0,100-x}$$

Fazendo-se a aproximação:

$$[Ac^-] = 0,100$$

tem-se

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,100}$$

Donde:

$$x = 5,6 \times 10^{-11}$$

e

$$x = 7,5 \times 10^{-11} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Então no estado de equilíbrio:

$$[Ac^-] = 0,100 \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[HAc] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[OH^-] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Conhecendo-se a concentração de íons OH^-, a concentração de íons H^+ pode ser calculada a partir da expressão do produto iônico da água.

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$$

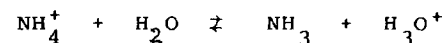
$$[H^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{7,5 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-9} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Seja agora o cálculo do pH da solução:

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log 1,3 \times 10^{-9}$$
$$pH = 8,89$$

Tome-se agora como exemplo o cálculo do pH de uma solução 0,10 M de cloreto de amônio.

A hidrólise do íon amônio é representada pela equação:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

e a expressão da constante de hidrólise do íon amônio é dada por:

$$K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Como foi mostrado anteriormente esta constante pode ser calculada a partir do produto iônico da água e da constante de dissociação da amônia, pela relação:

$$K = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Admite-se que x moles de íons amônio se encontram hidrolisados no estado de equilíbrio. Como para cada mol de íon amônio que se hidrolisa formam-se 1 mol de amônia e 1 mol de íons H^+, no estado de equilíbrio, tem-se:

$$[NH_4^+] = 0,100 - x \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[NH_3] = x \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[H^+] = x \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Desprezando-se x na concentração de íon amônio e

substituindo-se na expressão da constante de hidrólise tem-se:

$$5,5 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 5,6 \times 10^{-11}$$

$$x = 7,5 \times 10^{-6} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Portanto no estado de equilíbrio, tem-se:

$$[NH_4^+] = 0,10 \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[NH_3] = 7,4 \times 10^{-6} \text{ moles.}\ell^{-1}$$
$$[H^+] = 7,4 \times 10^{-6} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Passe-se agora ao cálculo do pH da solução:

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log 7,5 \times 10^{-6}$$
$$pH = 5,13$$

II.9. SOLUÇÃO TAMPÃO

Na realização de certas reações químicas é necessário que o pH do meio não se afaste muito de um dado valor. Este efeito pode ser conseguido com as chamadas soluções tampão. Estas soluções têm a propriedade de fazer com que o

pH do meio varie pouco, quer pela adição de ácido forte ou base forte. A variação de pH neste caso será menor que a apresentada pela água pura quando se adiciona as mesmas quantidades de ácido forte ou base forte.

Os exemplos mais simples de soluções tampão são aqueles constituídos por uma mistura de um ácido fraco e seu sal e a de uma base fraca e seu sal.

Soluções concentradas de ácidos ou bases fortes ou substâncias anfóteras como aminoácidos, seriam outros exemplos de soluções que apresentam efeito tamponante.

No caso da mistura de um ácido fraco e seu sal, a concentração dos íons H^+ é dada pela equação:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

onde, K_a é a constante de dissociação do ácido fraco e C_{HA} e C_{A^-} são respectivamente as concentrações analíticas do ácido fraco e do sal.

Considere-se como exemplo, o cálculo do pH de uma solução 0,2 M em HAc e 0,2 M em NaAc. O valor da constante de dissociação do HAc é $1,8 \times 10^{-5}$, então:

$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,2}{0,2}$$

daí,

$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

logo o pH dessa solução será:

$$pH = -\log (1,8 \times 10^{-5})$$

$$pH = 4,75$$

Considere-se a variação de pH causada pela adição de 1,0 ml de HCl 0,10 M ou de 1,0 ml de NaOH 0,10 M a um litro de solução tampão 0,2 M de HAc e 0,2 M em NaAc.

Pelos resultados da Tabela II.4. fica evidente o efeito tampão da solução contendo a mistura de HAc e NaAc.

TABELA II.4. Variação do pH em uma Solução Tamponada e em uma Solução não Tamponada

Solução inicial	pH inicial	pH após a adição de 1,0 ml de HCl 0,1 M	pH após a adição de 1,0 ml de NaOH 0,1 M
1ℓ de Água pura	7,00	4,00	10,00
1ℓ de Tampão 0,2 M em HAc e 0,2 M em NaAc	4,75	4,75	4,75

Considere-se agora o cálculo do pH de uma solução tampão constituída de uma mistura de uma base fraca e seu

sal. Seja uma solução 0,1 M em NH_3 e 0,1 M em 0,1 M em NH_4Cl. A constante de dissociação da amônia é igual 1,8 x 10^{-5}. Neste caso utiliza-se a seguinte equação para se calcular a concentração de íons hidroxila:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$$

Substituindo-se os valores de C_{NH_3}, $C_{NH_4^+}$ e K_b na equação acima:

$$[OH^-] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,1}{0,1}$$

donde,

$$[OH^-] = 1,8 \times 10^{-5}$$

e o pOH desta solução será dada por:

$$pOH = -\log (1,8 \times 10^{-5}) = 4,75$$

e o pH da solução será então calculado pela equação:

$$pH = 14,00 - 4,75 = 9,25$$

Na análise qualitativa tem-se o exemplo da precipitação do $BaCrO_4$ na presença de íons Sr^{2+} e Ca^{2+} onde se usa uma mistura de HAc e NaAc para manter o pH num valor adequado. Isto é necessário porque se o pH fosse mais baixo a

precipitação poderia não ser completa ou mesmo não ocorrer.

Por outro lado se o pH for muito alto pode ocorrer a precipitação de outros íons, como Ca^{2+} e Sr^{2+}.

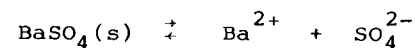
Outro exemplo é a precipitação dos carbonatos de Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+} na presença de íons Mg^{2+}, onde usa-se uma solução tampão constituída de amônia e cloreto de amônio. Nessas condições a concentração dos íons OH^- permanece suficientemente baixa para que não haja precipitação de $Mg(OH)_2$ ou $MgCO_3$.

II.10. SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS

A formação de precipitados a partir de íons em solução, bem como a dissolução dos mesmos, são operações comuns no laboratório de análise quantitativa. Reações de precipitação são usadas tanto na identificação de íons como na separação de certos íons de tal modo que uns precipitam e outros permanecem em solução.

Por esta razão é importante considerar os equilíbrios heterogênios estabelecidos entre sólidos iônicos e íons em solução.

Considere-se o que acontece quando se coloca BaSO sólido em água.

O sal irá se dissolver até atingir uma solução saturada do mesmo. Neste estado, estabelece-se o seguinte equilíbrio:

$$BaSO_4(s) \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

cuja constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4(s)]} \qquad (6)$$

onde $[Ba^{2+}]$ e $[SO_4^{2-}]$ representam as concentrações dos íons Ba^{2+} e SO_4^{2-} em solução, e $[BaSO_4(s)]$ representa a concentração do $BaSO_4$ na fase sólida. A equação (6) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K[BaSO_4(s)]$$

Como a concentração de $BaSO_4$ na fase sólida é constante, independente da quantidade de sólido presente segue-se que:

$$K_{so} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Nesta expressão a constante K_{so} é chamada de "produto de solubilidade". O produto $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ é chamado de produto iônico e será igual ao produto de solubilidade, K_{so}, quando se tiver uma solução saturada em contato com o excesso de $BaSO_4$ sólido.

Se o sólido estiver em contato com uma solução insaturada do sal, o produto iônico será menor que o produto de solubilidade. Nesse caso o sal irá se dissolver até que o produto iônico se iguale ao produto de solubilidade. Por

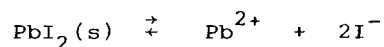
outro lado, em uma solução supersaturada de um sal em água o produto iônico será maior que o produto de solubilidade. Neste caso haverá precipitação até que o produto iônico seja igual ao produto de solubilidade.

Numa solução saturada de $BaSO_4$ tem-se que as concentrações de $[Ba^{2+}] = 1,0 \times 10^{-5}$ moles.ℓ^{-1} e $[SO_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-5}$ moles.ℓ^{-1}, logo o valor do K_{so} do $BaSO_4$ será igual a:

$$K_{so} = (1,0 \times 10^{-5})\ (1,0 \times 10^{-5}) = 1,0 \times 10^{-10}$$

A unidade do K_{so} nesse caso será $mol^2.\ell^{-2}$.

No caso do equilíbrio

$$PbI_2(s) \rightleftarrows Pb^{2+} + 2I^-$$

o produto de solubilidade será dado por:

$$K_{so} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

aqui o produto de solubilidade será dado em $mol^3.\ell^{-3}$.

Na Tabela II.5 tem-se exemplos do produto de solubilidade de vários sólidos iônicos.

TABELA II.5. Produto de Solubilidade de Sais

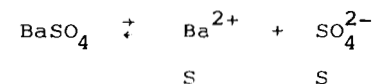
Substância	Fórmula	K_{so}
Hidróxido de Alumínio	$Al(OH)_3$	$2x10^{-32}$
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	$4,9x10^{-9}$
Cromato de Bário	$BaCrO_4$	$1,2x10^{-10}$
Oxalato de Bário	BaC_2O_4	$2,3x10^{-8}$
Sulfato de Bário	$BaSO_4$	$1,0x10^{-10}$
Carbonato de Cádmio	$CdCO_3$	$2,5x10^{-14}$
Oxalato de Cádmio	CdC_2O_4	$9x10^{-8}$
Sulfeto de Cádmio	CdS	$1x10^{-28}$
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	$4,8x10^{-9}$
Oxalato de Cálcio	CaC_2O_4	$2,3x10^{-9}$
Sulfato de Cálcio	$CaSO_4$	$6,1x10^{-5}$
Iodeto Cuproso	CuI	$1,1x10^{-12}$
Tiocianato Cuproso	$CuSCN$	$4x10^{-14}$
Hidróxido Cúprico	$Cu(OH)_2$	$1,6x10^{-19}$
Sulfeto Cúprico	CuS	$8,5x10^{-45}$
Hidróxido Ferroso	$Fe(OH)_2$	$8x10^{-16}$
Hidróxido Férrico	$Fe(OH)_3$	$1,5x10^{-36}$
Carbonato de Chumbo	$PbCO_3$	$1,6x10^{-13}$
Cloreto de Chumbo	$PbCl_2$	$1x10^{-4}$
Cromato de Chumbo	$PbCrO_4$	$1,8x10^{-14}$
Hidróxido de Chumbo	$Pb(OH)_2$	$2,5x10^{-16}$
Iodeto de Chumbo	PbI_2	$7,1x10^{-9}$
Oxalato de Chumbo	PbC_2O_4	$3,0x10^{-41}$

Sulfato de Chumbo	$PbSO_4$	$1,9x10^{-8}$
Sulfeto de Chumbo	PbS	$7x10^{-28}$
Fosfato de Amônio e Magnésio	$Mg(NH_4)(PO_4)$	$2,5x10^{-13}$
Carbonato de Magnésio	$MgCO_3$	$1x10^{-5}$
Hidróxido de Magnésio	$Mg(OH)_2$	$5,9x10^{-12}$
Oxalato de Magnésio	MgC_2O_4	$8,6x10^{-5}$
Hidróxido Manganoso	$Mn(OH)_2$	$4x10^{-14}$
Sulfeto Manganoso	MnS	$1,4x10^{-15}$
Cloreto Mercuroso	Hg_2Cl_2	$1,3x10^{-18}$
Brometo de Prata	$AgBr$	$7,7x10^{-13}$
Carbonato de Prata	Ag_2CO_3	$8,2x10^{-12}$
Cloreto de Prata	$AgCl$	$1,56x10^{-10}$
Cromato de Prata	Ag_2CrO_4	$1,3x10^{-12}$
Iodeto de Prata	AgI	$8,3x10^{-17}$
Sulfeto de Prata	Ag_2S	$1,6x10^{-49}$
Tiocianato de Prata	$AgSCN$	$1,1x10^{-12}$
Oxalato de Estrôncio	SrC_2O_4	$5,6x10^{-8}$
Sulfato de Estrôncio	$SrSO_4$	$2,8x10^{-7}$
Hidróxido de Zinco	$Zn(OH)_2$	$2x10^{-14}$
Oxalato de Zinco	ZnC_2O_4	$7,5x10^{-9}$
Sulfeto de Zinco	ZnS	$4,5x10^{-24}$

II.11. SOLUBILIDADE E PRODUTO DE SOLUBILIDADE

A concentração da solução saturada de um soluto é chamada de "solubilidade" e é representada pela letra S.

Considere-se o cálculo da solubilidade do $BaSO_4$ à 25^oC a partir de seu produto de solubilidade que é igual à $1,0 \times 10^{-10}$.

$$BaSO_4 \rightleftarrows \underset{S}{Ba^{2+}} + \underset{S}{SO_4^{2-}}$$

Nota-se que nesse caso, para cada mol de $BaSO_4$ dissolvido, forma-se 1 mol de íon Ba^{2+} e 1 mol de íon SO_4^{2-}. Então, se a solubilidade do $BaSO_4$ é S moles.ℓ^{-1},

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S \text{ mol.}\ell^{-1}$$

Substituindo-se estes valores na expressão do produto de solubilidade do $BaSO_4$,

$$K_{so} = [Ba^{2+}][SO_4^{2+}]$$

tem-se

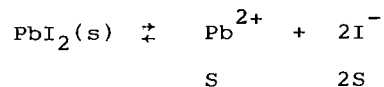
$$K_{so} = S.S = S^2$$

daí,

$$S = \sqrt{K_{so}} = \sqrt{1,0 \times 10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Como outro exemplo considere o cálculo da solubilidade do PbI_2 à $25^{o}C$ sabendo-se que seu produto de solubilidade é igual a $7,1 \times 10^{-9}$.

Na solução saturada do PbI_2 estabelece-se o equilíbrio:

$$\begin{array}{cccc} PbI_2(s) \rightleftarrows & Pb^{2+} & + & 2I^- \\ & S & & 2S \end{array}$$

cujo produto de solubilidade é dado por:

$$K_{sO} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Pelo equilíbrio acima vê-se que de cada mol de PbI_2 dissolvido origina-se 1 mol de Pb^{2+} e 2 moles de I^-. Daí, segue-se que:

$$[Pb^{2+}] = S \text{ moles}.\ell^{-1}$$
$$[I^-] = 2\,S \text{ moles}.\ell^{-1}$$

Substituindo-se estes valores de $[Pb^{2+}]$ e $[I^-]$ na expressão do K_{sO} para o PbI_2, tem-se:

$$K_{sO} = S(2S)^2 = 4S^3$$

daí,

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sO}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,1 \times 10^{-9}}{4}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ moles}.\ell^{-1}$$

Quando se compara sais com fórmulas idênticas pode-se dizer que quanto menor o produto de solubilidade do sólido, menor será sua solubilidade. Entretanto, quando se trata de sais com fórmulas diferentes esse tipo de comparação pode levar a resultados errôneos.

II.12. CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NECESSÁRIA PARA PRECIPITAÇÃO

Um problema que se coloca consiste em, sabendo-se a concentração de um dado íon constituinte de um sal pouco solúvel, qual a concentração de outro íon necessária para que ocorra a precipitação do referido sal.

Considere-se o exemplo seguinte: calcular a concentração dos íons OH^- necessária para ocorrer a precipitação do composto $Mg(OH)_2$ a partir de uma solução 0,01 M em Mg^{2+}, dado que o K_{sO} do $Mg(OH)_2$ é de $5,9 \times 10^{-12}$ $mol^3.\ell^{-3}$.

O equilíbrio a ser considerado neste caso é o seguinte:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\,OH^-$$

para o qual

$$K_{sO} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 5,9 \times 10^{-12}$$

A concentração máxima de íons OH^- que pode existir nessa solução será:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{so}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5,9 \times 10^{-12}}{0,01}} = 2,4 \times 10^{-5} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Então, nessa solução o produto iônico é igual ao produto de solubilidade. Para que haja precipitação de $Mg(OH)_2$ é necessário que:

$$[OH^-] > 2,4 \times 10^{-5} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Logo, se se tiver uma solução onde a concentração de íons Mg^{2+} é igual a 0,01 M e a concentração de OH^- for maior que $2,4 \times 10^{-5}$ moles.ℓ^{-1}, haverá precipitação de $Mg(OH)_2$. Essa precipitação ocorrerá até que o produto $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ seja igual ao produto de solubilidade do $Mg(OH)_2$.

II.13. PRECIPITAÇÃO CONTROLADA

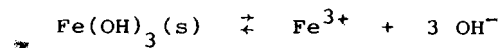
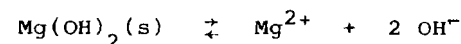
Suponha-se que existe numa solução íons Ba^{2+} e íons K^+ e deseja-se separá-los. A maneira usada para conseguir tal intento consiste em tratar a solução com um ânion que forme um composto pouco solúvel com apenas um dos cátions. Assim, se a mistura acima for tratada com uma solução contendo íons SO_4^{2-} haverá precipitação de Ba^{2+} na forma de $BaSO_4$, enquanto que os íons K^+ permanecerão em solução.

Entretanto, às vezes utiliza-se na análise qualitativa um precipitante capaz de formar compostos pouco solúveis com ambos os cátions. Por exemplo, se os íons Mg^{2+} e íons Fe^{3+} formam uma mistura em solução, e se deseja separá-los precipitando-se um deles na forma de hidróxido, tem-se que encontrar condições para que haja precipitação do hidróxido de um dos cátions, enquanto que o outro permanece em solução.

Isso é feito mantendo-se a concentração de íons OH^- num valor tal que o produto de solubilidade de um deles não seja atingido, ao mesmo tempo que o outro cátion é precipitado em grande extensão.

Os equilíbrios envolvidos são:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftarrows Fe^{3+} + 3\ OH^-$$

para os quais valem:

$$K_{so}^{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 5,9 \times 10^{-12}$$

$$K_{so}^{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1,5 \times 10^{-36}$$

Suponha-se que as concentrações de Fe^{3+} e Mg^{2+} são ambas de 0,010 M.

Então, para que o produto iônico do $Mg(OH)_2$ atinja um valor igual ao produto de solubilidade, é necessário que:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{SO}^{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5,9 \times 10^{-12}}{1,0 \times 10^{-2}}} = 2,4 \times 10^{-5} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Como já foi visto, para que haja precipitação do $Mg(OH)_2$ é necessário que a concentração de íons OH^- seja maior do que $2,4 \times 10^{-5}$ moles.ℓ^{-1}.

Por outro lado, a concentração de íons OH^- necessária para atingir o produto de solubilidade do $Fe(OH)_3$ é dado por:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{SO}^{Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \times 10^{-36}}{1,0 \times 10^{-2}}} = 5,3 \times 10^{-12} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Então, é possível manter os íons Mg^{2+} em solução desde que a concentração dos íons OH^- seja menor que ou igual a $2,4 \text{x} 10^{-5}$ moles.ℓ^{-1}.

Essa concentração por outro lado é mais que suficiente para ultrapassar o valor do K_{SO} do $Fe(OH)_3$.

Isto é feito na prática usando-se um tampão de NH_3 e NH_4Cl.

Seja por exemplo, calcular a concentração de NH_4 Cl necessária para evitar a precipitação de $Mg(OH)_2$ de uma solução 0,01 M em Mg^{2+} e 0,10 M em NH_3.

Sabe-se que para uma solução tampão vale:

daí,

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$$

$$C_{NH_4^+} = K_b \frac{C_{NH_3}}{[OH^-]}$$

mas,

$$K_b = 1,8\text{x}10^{-5}; \quad [OH^-] = 2,4\text{x}10^{-5} \text{ moles.}\ell^{-1} \text{ e } C_{NH_3} = 0,10\text{M}$$

então,

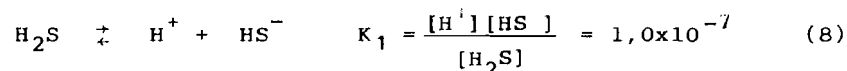
$$C_{NH_4^+} = 1,8\text{x}10^{-5} \frac{0,10}{2,4\text{x}10^{-5}} = 7,5\text{x}10^{-2} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Logo, se a mistura de íons Fe^{3+} e Mg^{2+} em solução 0,10 M for tratada com outra solução que é o 0,10 M em NH_3 e $7,5\text{x}10^{-2}$ M (ou > $7,5\text{x}10^{-2}$ M) em NH_4Cl, irá ocorrer a precipitação do $Fe(OH)_3$, mas não precipitará o $Mg(OH)_2$.

Este recurso é usado comumente na análise qualitativa a fim de manter a concentração de um precipitante suficientemente alta, de tal modo a precipitar quantitativamente um cátion ou grupo de cátions e manter outros em solução.

II.14. PRECIPITAÇÃO DE SULFETOS

Numa solução aquosa de gás sulfídrico, tem-se que considerar os equilíbrios envolvidos nas duas etapas de dissociação do H_2S:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,0\text{x}10^{-7} \qquad (8)$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3x10^{-13} \qquad (9)$$

Em uma solução saturada de gás sulfídrico, à 25° C, a concentração de H_2S é de aproximadamente 0,1 M. Para se calcular a concentração total dos íons H^+ dessa solução é necessário considerar os íons H^+ provenientes das duas dissociações do H_2S e também da dissociação da água. Entretanto, como a fração da concentração de íons H^+ proveniente da dissociação da água e da segunda dissociação do H_2S é muito pequena, pode-se fazer a aproximação:

$$[H^+] = [HS^-] \qquad (10)$$

Por outro lado, como as concentrações de HS^- e S^{2-} são pequenas em relação à de H_2S pode-se fazer a aproximação:

$$[H_2S] = 0,1 \text{ M} \qquad (11)$$

Substituindo (10) e (11) na expressão (8), tem-se:

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{0,1}$$

donde,

$$[H^+] = \sqrt{0,1.K_1} = \sqrt{(1,0x10^{-7}).0,1} = 1,0x10^{-4} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Substituindo este valor na expressão de K_2, tem-se:

$$K_2 = \frac{(1,0 \times 10^{-4})[S^{2-}]}{(1,0 \times 10^{-4})}$$

$$\therefore [S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-13} \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Considere-se agora o cálculo da concentração de S^{2-} numa solução 0,1 M de HCl e saturada com gás sulfídrico.

Multiplicando-se as expressão de K_1 e K_2

$$K_{1,2} = K_1.K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,3 \times 10^{-20}$$

Numa solução saturada de H_2S: $C_{H_2S} = 0,1$ M e como $[HS^-] < [H_2S]$ e $[S^{2-}] << [H_2S]$, pode-se fazer a aproximação:

$$[H_2S] \cong 0,1 \text{ M}$$

Mas, como a concentração total H^+ da solução é praticamente igual àquela proveniente do HCl adicionado, tem-se que:

$$[H^+] = 0,1 \text{ M}$$

Substituindo-se os valores numéricos de $[H^+]$ e $[H_2S]$ na expressão de $K_{1,2}$, tem-se:

$$K_{1,2} = \frac{(0,1)^2[S^{2-}]}{0,1}$$

donde,

$$[S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-19} \text{ moles.} \ell^{-1}$$

Substituindo-se o valor de $[H_2S]$ numa solução saturada de gás sulfídrico, na expressão de $K_{1,2}$, tem-se:

$$K_{1,2} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{0,1}$$

donde,

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-21}$$

Pela equação (12) vê-se que a concentração de íons S^{2-} é determinada, pela concentração de íons H^+ e portanto pela concentração do ácido forte presente.

II.15. SEPARAÇÃO DOS SULFETOS

Na análise qualitativa faz-se a separação de certos grupo de cátions (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}) de outro grupo de cátions (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}) através da precipitação com sulfeto. Os cátions do primeiro grupo e a maioria dos cátions do segundo grupo formam sulfetos insolúveis.

O fundamento da separação consiste em utilizar uma concentração de S^{2-} tal que os produtos de solubilidade dos cátions do segundo grupo não sejam atingidos. Entretanto, essa concentração de S^{2-} deve ser suficiente para precipitar

os cátions do primeiro grupo. O sulfeto de zinco (ZnS) é o menos solúvel do segundo, enquanto que o sulfeto de estanho (SnS) é o mais solúvel do primeiro grupo. Então, é preciso utilizar uma concentração de S^{2-} incapaz de ultrapassar o produto de solubilidade do ZnS, mas capaz de precipitar quantitativamente o SnS.

Suponha-se uma solução na qual a concentração de íons Zn^{2+} é igual a $1,0 \times 10^{-3}$ M. Então, para que o produto de solubilidade do ZnS seja atingido é necessário que:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{SO}^{ZnS}}{[Zn^{2-}]} = \frac{4,5 \times 10^{-24}}{1,0 \times 10^{-3}} = 4,5 \times 10^{-21} \text{ moles.} \ell^{-1}$$

Pela equação (12), pode-se calcular a concentração de HCl que deve estar presente numa solução saturada de H_2S para se ter uma concentração de sulfeto igual a $4,5 \times 10^{-21}$ moles.ℓ^{-1}.

Considere-se agora, o cálculo da concentração de sulfeto necessária para atingir o produto de solubilidade de SnS.

$$K_{SO} = [Sn^{2+}][S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-25}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1,0 \times 10^{-25}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-22} \text{ moles.} \ell^{-1}$$

Deste modo, para que haja precipitação do SnS, a concentração dos íons sulfeto deve ser maior do que $1,0 \times 10^{-22}$ moles.ℓ^{-1}.

Então, se se desejar separar íons Sn^{2+} de íons

Zn^{2+}, deve-se ter:

$$4,5 \times 10^{-21} > [S^{2-}] > 1,0 \times 10^{-22}$$

Um valor médio de $2,3 \times 10^{-21}$ moles.ℓ^{-1} pode ser considerado um valor conveniente.

A partir disso pode-se calcular a concentração dos íons H^+ e portanto de ácido forte que deve estar presente para se ter esta concentração de íons sulfeto:

$$[H^+]\ [S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-21}$$

$$[H^+]^2 = \frac{1,3 \times 10^{-21}}{2,3 \times 10^{-21}} = 0,57 \text{ moles.}\ell^{-1}$$

Na prática, observa-se que uma concentração de ácido forte da ordem de 0,3 M é apropriado para separar os dois grupos de cátions.

Esta diferença é devida ao fato de que nos cálculos são desprezados certos fatores, assim como erros nos próprios valores dos produtos de solubilidade*.

---

* É necessário, também, levar em conta que o tratamento de equilíbrios apresentado aqui e em outras partes do livro é simplificado, pois ignora equilíbrios laterais. Para um tratamento mais exato destes equilíbrios, ver o artigo de A. Ringbon "The Analyst and the Inconstant Constants", J. Chem. Ed., 35, 282 (1958).

II.16. TIOACETAMIDA NA ANÁLISE QUALITATIVA

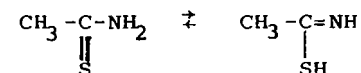
Um dos reagentes de grupo mais importante na análise qualitativa é o gás sulfídrico, por causa da insolubilidade dos sulfetos de alguns cátions.

Apesar da enorme importância e do extensivo uso do H_2S como agente precipitante nos trabalhos analíticos, existe algumas desvantagens, incluindo a sua toxidez e o odor repugnante. Por esta razão muitos estudos foram feitos a fim de se encontrar um substituto para o H_2S gerado em um aparelho de Kipp, tais como, tiouréia, tioacetatos, tioglicolatos, tiacetamida entre outros.

Dentre os compostos sugeridos, a tioacetamida se mostrou de grande valor na precipitação e separação dos sulfetos.

A tioacetamida é solúvel em água e em etanol. Uma solução aquosa é estável por meses quando armazenada em um refrigerador. Se for guardada por muito tempo, uma solução aquosa de tioacetamida pode desenvolver uma turbidez, mas é possível filtrá-la adequadamente e usá-la do modo normal, pois ela não perde suas características básicas.

Em solução, o reagente existe num equilíbrio envolvendo a amida e seu tioenol:

$$CH_3-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{SH}{|}}{C}=NH$$

A tioacetamida se hidroliza tanto em meio ácido

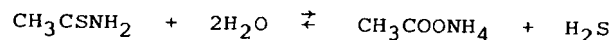
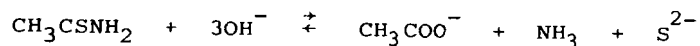
quanto em meio básico. À temperatura ambiente esta hidrólise é lenta, mas aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. Por exemplo, demonstrou-se experimentalmente, que uma certa quantidade de tioacetamida em solução levou uma hora para produzir determinada concentração de H_2S a 60° C, mas gastou apenas 5 minutos para produzir a mesma quantidade de H_2S à 90°C.

As equações de hidrólise da tioacetamida são:

em meio ácido:

$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COONH_4 + H_2S$$

em meio básico:

$$CH_3CSNH_2 + 3OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_3 + S^{2-}$$

A tioacetamida apresenta algumas vantagens em relação ao gás sulfídrico, usado como tal nas precipitações.

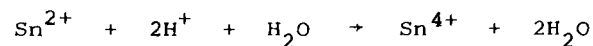
Como o H_2S é gerado homogeneamente na própria solução, devido à hidrólise da tioacetamida, minimiza-se com isso o efeito da toxidez e o odor desagradável, pois muito pouco gás sulfídrico escapa do tubo para poluir o laboratório. A utilização da tioacetamida dispensa o uso de geradores de H_2S. A precipitação homogênea dos sulfetos metálicos forma cristais que são mais fáceis de filtrar em comparação com os precipitados coloidais normalmente obtidos pela passagem de uma corrente gasosa de H_2S.

Quando a tioacetamida é usada nas precipitações dos sulfetos, nenhuma mudança básica nos procedimentos analíticos será necessária em relação às condições usadas com o H_2S diretamente.

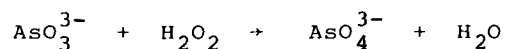
Depois de realizada a separação dos íons do grupo da prata na forma de cloreto, deve-se ajustar a acidez do filtrado contendo todos os cátions restantes, antes de se adicionar a solução de tioacetamida. No procedimento prático, o filtrado pode ser aquecido com cuidado, diretamente no tubo de ensaio, até quase a secura e depois adiciona-se 0,5 ml de HCl 1 M e dilui-se a 2 ml. Alternativamente, pode-se aquecer cuidadosamente até secar e depois dissolver o resíduo com 2 ml de HCl 0,3 M.

Após o ajuste da acidez, os cátions do grupo do cobre são precipitados pela adição de 5 gotas de uma solução aquosa de tioacetamida de concentração 1 M e com aquecimento do tubo em banho-maria por 5-10 minutos. Adiciona-se 2-3 ml de água e aquece-se por mais 5 minutos. Centrifuga-se e testa-se se a precipitação foi completa adicionando-se mais uma gota da solução de tioacetamida 1 M e aquecendo-se por 1 minuto. Se a precipitação foi completa, o líquido sobrenadante é transferido para outro tubo, por meio de uma pipeta conta-gotas e o precipitado é lavado no próprio tubo com 2 ml de água destilada contendo 2 gotas de HCl 1 M. Centrifuga-se, separa-se o líquido e o precipitado é tratado de acordo com o esquema qualitativo tradicional.

Se a amostra que vai ser analisada contém íons do subgrupo do arsênio (Sn, As, Sb), antes de realizar-se a precipitação dos sulfetos é necessário que o estanho esteja presente como Sn(IV). Usamos para isso 2-3 gotas de H_2O_2 3%, com a amostra já tendo sua acidez regulada com HCl 0,3 M e leva-se à ebulição.

$$Sn^{2+} + 2H^{+} + H_2O \rightarrow Sn^{4+} + 2H_2O$$

Um procedimento alternativo consiste no uso de uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico, como descrito na parte experimental.

Se o arsenito estiver presente, ele também será oxidado à arseniato:

$$AsO_3^{3-} + H_2O_2 \rightarrow AsO_4^{3-} + H_2O$$

No entanto, a tioacetamida é muito mais facilmente oxidada do que o próprio H_2S pela H_2O_2, formando enxofre coloidal. Aproximadamente uma gota de H_2O_2 3% oxida uma gota de tioacetamida 1 M. Daí, deve-se destruir o excesso da H_2O_2 usada na oxidação do estanho. Isto pode ser feito simplesmente aquecendo-se a solução com cuidado até reduzir o volume novamente aos 2 ml. Neste ponto a tioacetamida é adicionada para precipitar os íons do subgrupo do arsênio e do subgrupo do cobre de maneira já descrita.

Após a remoção destes cátions na forma dos respectivos sulfetos, o líquido sobrenadante contém ainda os íons do grupo III e do grupo II.

Pode-se destruir o excesso da tioacetamida usada anteriormente, adicionando-se 0,5 - 1,0 ml de HCl concentrado e fervendo-se a solução de tal modo a permitir uma redução de volume até quase a metade do inicial. Este processo ocasiona a hidrólise de toda tioacetamida e o H_2S produzido é eliminado e pode ser testado por meio de uma tira de papel

umedecida com acetato de chumbo.

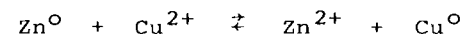
Ao líquido sobrenadante é adicionado gotas de NH_3 6 M até meio alcalino para provocar a precipitação do $Fe(OH)_3$ e do $Cr(OH)_3$. Centrifugar, separar o líquido sobrenadante e lavar os hidróxidos com 2 ml de água quente contendo 2 gotas de NH_4NO_3 1%, por centrifugação. Ao sobrenadante, transferido para outro tubo, adicionar 5-8 gotas da solução de tioacetamida 1 M e aquecer em banho-maria por 5-10 minutos. Novamente testar se a precipitação foi quantitativa. Separar o precipitado que contém NiS, CoS, MnS e ZnS. Lavar com 2 ml de água quente, contendo 2 gotas de NH_4NO_3 1%, por centrifugação e tratar o sólido do modo convencional.

A seguir o mesmo procedimento já descrito para destruir o excesso da tioacetamida, com HCl concentrado, pode ser realizado, antes de precipitar o grupo do bário com $(NH_4)_2CO_3$.

II.17. REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO

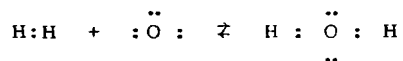
Reações de óxido-redução são reações nas quais ocorrem transferência de elétrons entre duas substâncias.

Como exemplo, considere-se a reação entre zinco metálico e íons Cu^{2+} em solução aquosa:

$$Zn^{o} + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu^{o}$$

Nesse caso houve transferência de 2 elétrons de ca-

da átomo de zinco para cada átomo de cobre.

Em alguns casos essa transferência de elétrons não é tão evidente, como por exemplo na reação entre hidrogênio e oxigênio com formação de água,

$$H:H \ + \ :\ddot{O}: \ \rightleftarrows \ H:\underset{..}{\ddot{O}}:H$$

Como pode ser visto, na molécula de hidrogênio há um par de elétrons compartilhado pelos dois átomos de hidrogênio e na molécula de água há um par de elétrons compartilhado entre cada átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio.

Entretanto, na molécula de hidrogênio o par de elétrons é compartilhado igualmente pelos dois átomos por se tratar de núcleos idênticos. Já na molécula de água os pares de elétrons são compartilhados desigualmente, isto é, eles pertencem mais ao átomo de oxigênio do que aos átomos de hidrogênio. Isto ocorre porque o oxigênio é mais eletronegativo do que o hidrogênio. Portanto este é um exemplo de reação de óxido-redução em que há apenas uma transferência parcial de elétrons.

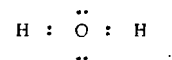
Para facilitar a visualização da transferência do elétrons nas reações de óxido-redução utiliza-se o chamado "número de oxidação" ou "estado de oxidação".

O número de oxidação é definido como a carga que resulta para um átomo quando os elétrons são contados de acordo com certas regras arbitrárias.

Estas regras são as seguintes:

1. Elétrons compartilhados entre dois átomos iguais são divididos igualmente entre eles. Assim, o número de oxidação do átomo de hidrogênio na molécula de hidrogênio é zero. Isto porque são contados um elétron para cada átomo de hidrogênio, (carga -1) que por outro lado possui carga +1 no núcleo do átomo;

2. Elétrons compartilhados entre átomos desiguais são contados para o átomo mais eletronegativo. Considere-se o número de oxidação do hidrogênio e do oxigênio na molécula de água.

$$H:\underset{..}{\ddot{O}}:H$$

Como o oxigênio é mais eletronegativo que o hidrogênio os elétrons compartilhados são contados para o átomo de oxigênio. Procedendo-se desta maneira, obtém-se o valor +1 para o número de oxidação do átomo de hidrogênio (carga +1 do núcleo) e o número de oxidação -2 para o átomo de oxigênio.

A partir destas regras discutidas foram deduzidas as seguintes regras operacionais:

1. O número de oxidação de cada átomo nos elementos livres é igual a zero. Assim, os números de oxidação do sódio no Na, do hidrogênio no H_2, do enxofre no S_8 são iguais a zero.

2. Nos íons simples o número de oxidação é igual à carga do íon. Assim, os números de oxidação do sódio no íon

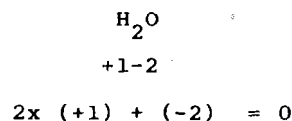
Na^+ é +1, do oxigênio no íon óxido (O^{2-}) é -2, do ferro no íon férrico é +3 e íon ferroso é +2.

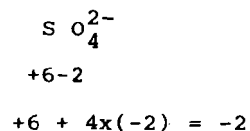
3. O número de oxidação do oxigênio na maioria dos compostos é -2. Uma exceção é nos peróxidos quando o número de oxidação é -1.

Outra exceção é nos compostos de oxigênio e flúor. Assim, no composto F_2O o número de oxidação do oxigênio é +2.

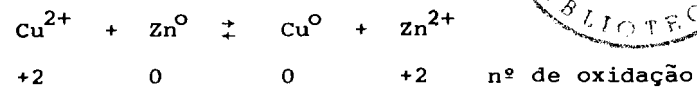
4. O número de oxidação do hidrogênio na maioria dos compostos é +1. Uma exceção é nos hidretos metálicos quando o número de oxidação do hidrogênio é -1.

5.a. A soma algébrica dos números de oxidação de todos os átomos de uma molécula neutra deve ser igual a zero, por exemplo:

$$H_2O$$
$$+1-2$$
$$2x\,(+1) + (-2) = 0$$

5.b. A soma algébrica dos números de oxidação de todos os átomos em um íons complexo deve ser igual à carga do íon, por exemplo:

$$S\,O_4^{2-}$$
$$+6-2$$
$$+6 + 4x(-2) = -2$$

II.17.a. <u>Significado de Alguns Termos</u>

Considere-se a reação de óxido-redução:

$$Cu^{2+} + Zn^{o} \rightleftarrows Cu^{o} + Zn^{2+}$$

+2 0 0 +2 nº de oxidação

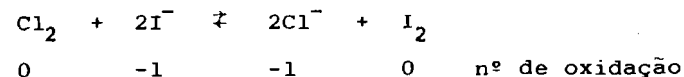
O número de oxidação do zinco passou de zero para +2 nesta reação. Então, diz-se que o zinco sofreu uma oxidação.

A "oxidação" se refere a um aumento no número de oxidação e diz-se que o zinco foi oxidado. Ainda na reação o número de oxidação do cobre passou de +2 para zero. Então, diz-se que o cobre sofreu uma redução.

A "redução" se refere à uma diminuição do número de oxidação e diz-se que o cobre foi reduzido.

Por outro lado, o zinco que é o reagente que forneceu os elétrons para a redução do cobre é chamado de "agente redutor". O cobre que recebeu os elétrons do zinco, resultando na oxidação deste elemento, é chamado de "agente oxidante".

Considere-se outra reação de óxido-redução:

$$Cl_2 + 2I^- \rightleftarrows 2Cl^- + I_2$$

0 -1 -1 0 nº de oxidação

O cloro:

Sofreu diminuição no número de oxidação

foi reduzido

é o agente oxidante

O íon iodeto:

Sofreu aumento no número de oxidação

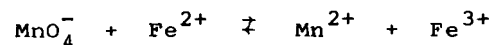
foi oxidado

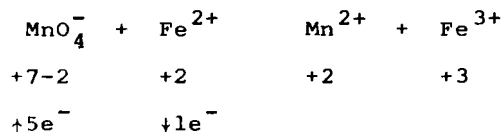
é o agente redutor

II.17.b. Acerto de Coeficientes

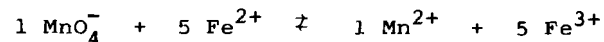
O acerto de coeficiente das equações que representam reações de óxido-redução baseia-se no fato de que o número de elétrons perdidos pelo redutor deve ser igual ao número de elétrons ganhos pelo oxidante.

Considere-se a reação que ocorre entre os íons MnO_4^- e os íons Fe^{2+} numa solução aquosa em meio ácido produzindo os íons Mn^{2+} e Fe^{3+}.

$$MnO_4^- + Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

Inicialmente, estabelece-se os números de oxidação dos átomos e observa-se quais os elementos que sofrem variação do mesmo.

MnO_4^-	+	Fe^{2+}	Mn^{2+}	+	Fe^{3+}
+7-2		+2	+2		+3
$\uparrow 5e^-$		$\downarrow 1e^-$			

onde $5e^-$ e $1e^-$ representa o ganho de 5 elétrons e a perda de 1 elétron, respectivamente.

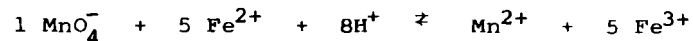
Pode se ver que a cada átomo de manganês, portanto cada íon MnO_4^-, recebe 5 elétrons e cada átomo de Fe^{2+} perde 1 elétron. Então, os coeficientes devem ser colocados de tal maneira que o número de elétrons recebidos pelo oxidante seja igual ao número de elétrons perdidos pelo redutor. Assim, tem-se:

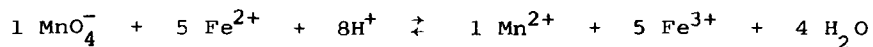
$$1\ MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} \rightleftarrows 1\ Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+}$$

Como a reação ocorre em meio ácido, a seguir adiciona-se H de um dos lados da equação para fazer o balanço das cargas.

Do lado esquerdo tem-se: $1(-1) + 5(+2) = +9$

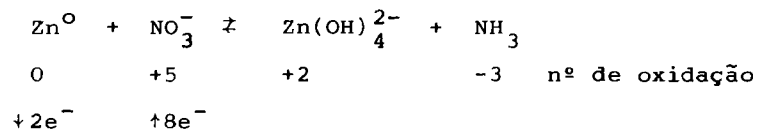
Do lado direito tem-se: $1(+2) + 5(+3) = +17$

Então, deve-se adicionar $8H^+$ do lado esquerdo da equação para se ter a mesma carga de ambos os lados da equação.

$$1\ MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+}$$

Em seguida, adiciona-se água de um dos lados da equação para se balancear o oxigênio. Como neste caso tem-se 4 átomos de oxigênio do lado esquerdo da equação, deve-se adicionar 4 moléculas de água do lado direito. Daí, a equação final balanceada fica sendo:

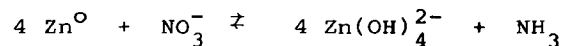
$$1\ MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows 1\ Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

Quando a reação ocorre em meio básico utiliza-se íons OH^- para o balanceamento de carga da equação. Considere-se o exemplo da reação entre NO_3^- e zinco metálico, em meio de hidróxido de sódio, produzindo $Zn(OH)_4^{2-}$ e NH_3. Então, tem-se:

$$Zn^0 + NO_3^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-} + NH_3$$

Zn^0	NO_3^-	$Zn(OH)_4^{2-}$	NH_3	
0	+5	+2	-3	nº de oxidação
$\downarrow 2e^-$	$\uparrow 8e^-$			

um átomo de Zn perde 2 elétrons

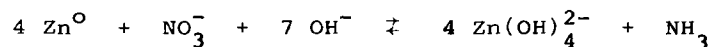
um íon NO_3^- recebe 8 elétrons

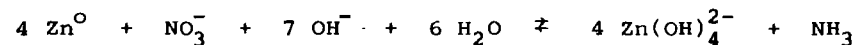
Coloca-se coeficientes de tal modo que o número de elétrons perdidos pelo zinco seja igual ao número de elétrons recebidos pelo NO_3^-, então:

$$4\ Zn^0 + NO_3^- \rightleftarrows 4\ Zn(OH)_4^{2-} + NH_3$$

Do lado esquerdo tem-se a carga: 1 (-1) = -1

Do lado direito tem-se a carga: 4 (-2) = -8

Assim, adiciona-se 7 íons OH^- do lado esquerdo da equação para se fazer o balanceamento de carga.

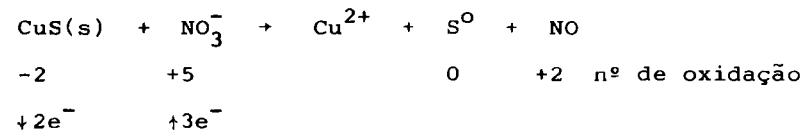
$$4\ Zn^0 + NO_3^- + 7\ OH^- \rightleftarrows 4\ Zn(OH)_4^{2-} + NH_3$$

Como tem-se 16 átomos de oxigênio do lado direito e 10 do lado esquerdo, adiciona-se 6 moléculas de H_2O do lado esquerdo da equação. Tem-se finalmente a equação balanceada:

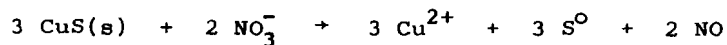
$$4\ Zn^0 + NO_3^- + 7\ OH^- + 6\ H_2O \rightleftarrows 4\ Zn(OH)_4^{2-} + NH_3$$

Observa-se que o número de átomos dos demais elementos também estão automaticamente balanceados.

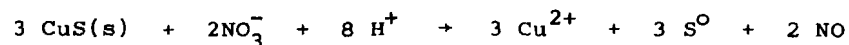
II.17.c. Uso de Reações de Oxido-Redução na Dissolução de Alguns Sulfetos

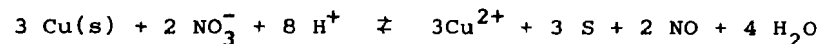
Às vezes utiliza-se a oxidação ou redução de um dos componentes de um precipitado para a dissolução do mesmo. Este procedimento é utilizado, por exemplo, na dissolução dos sulfetos de cádmio, chumbo, bismuto e cobre com uma solução de HNO_3 6 M a quente. O ácido nítrico oxida o íon sulfeto a enxofre daí o íon metálico passa para solução. No caso da dissolução do CuS a equação será:

$$CuS(s) + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + S^0 + NO$$

$CuS(s)$	NO_3^-	Cu^{2+}	S^0	NO	
-2	+5		0	+2	nº de oxidação
$\downarrow 2e^-$	$\uparrow 3e^-$				

Acertando os coeficientes através do balanceamento do número de elétrons envolvidos, tem-se:

$$3\ CuS(s) + 2\ NO_3^- \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 3\ S^o + 2\ NO$$

Fazendo-se o balanceamento de cargas pela adição de íons H^+:

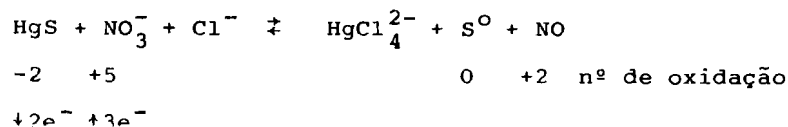
$$3\ CuS(s) + 2NO_3^- + 8\ H^+ \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 3\ S^o + 2\ NO$$

Adicionando-se água para o balanceamento do oxigênio, tem-se finalmente a equação balanceada:

$$3\ Cu(s) + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Há sulfetos, como é o caso do sulfeto de mercúrio, que não se dissolve em solução de HNO_3. Neste caso, utiliza-se água régia, uma mistura de ácido clorídrico concentrado e ácido nítrico concentrado na proporção de 3:1 v/v, para a dissolução do mesmo.

Neste caso, além da reação de oxidação do íon sulfeto à enxofre, tem-se a complexação do cátion Hg^{2+} com os íons cloreto. Por esta razão, a água régia é mais eficiente na dissolução do HgS que o ácido nítrico. A equação da reação mostrando apenas as substâncias que sofrem oxidação e redução e o íon Cl^- envolvido na complexação será:

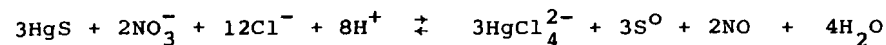
$$HgS + NO_3^- + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + S^o + NO$$

-2 +5 0 +2 nº de oxidação

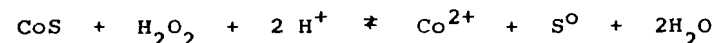
$+2e^-$ $+3e^-$

Fazendo o balanceamento dos elétrons transferidos:

$$3\ HgS + 2\ NO_3^- + 12\ Cl^- \rightleftharpoons 3\ HgCl_4^{2-} + 3\ S^o + 2\ NO$$

Fazendo-se agora o balaceamento das cargas através da adição de íons H^+ e o balanceamento do oxigênio através da adição de água, tem-se a equação final:

$$3HgS + 2NO_3^- + 12Cl^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3HgCl_4^{2-} + 3S^o + 2NO + 4H_2O$$

Outros exemplos de dissolução de sulfeto, através da oxidação do sulfeto, podem ser mostrados pela dissolução do CoS e NiS com água oxigenada em meio acético.

A equação final para a dissolução do CoS é dada por:

$$CoS + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + S^o + 2H_2O$$

II.18. ÍONS COMPLEXOS

Na descrição da parte experimental deste livro é muito comum referir-se a uma solução aquosa contendo íons H^+, Al^{3+}, Cu^{2+} e Na^+. Sabe-se, entretanto, que estes íons encontram-se associados com moléculas de água e seriam mais corretamente descritos como: $H(H_2O)^+$, $Al(H_2O)_x^{3+}$, $Cu(H_2O)_x^{2+}$ e $Mg(H_2O)_x^{2+}$. Estes íons hidratados são exemplos de íons complexos. Nestes íons há um átomo central ao qual estão liga-

das moléculas neutras ou espécies iônicas chamadas "ligantes".

Como exemplos de ligantes importantes nos procedimentos da análise qualitativa, pode-se citar: NH_3, CN^-, Cl^-, S^{2-}, OH^- e SCN^-. Como exemplos de íons complexos presentes em solução aquosa em que o ligante é uma molécula neutra, tem-se: $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ e $Co(NH_3)_6^{2+}$. Já as espécies $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ e $Co(SCN)_4^{2-}$ são exemplos de associações de cátions com espécies aniônicas.

II.18.a. Equilíbrios Envolvendo Íons Complexos

Como no caso dos ácidos fracos, em solução estabelece-se um equilíbrio entre o íon complexo não dissociado e as espécies provenientes da dissociação do mesmo, o cátion e o ligante.

No caso do complexo diaminprata, por exemplo, tem-se o equilíbrio representado pela equação:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

cuja expressão de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{1}{1,6x10^7} \text{ mol}^2.\ell^{-2}$$

Esta constante é chamada de "constante de dissociação" do complexo que dá uma idéia da sua estabilidade. A Tabela II.6 mostra alguns valores de constantes de dissociação de complexos.

TABELA II.6. Constantes de Dissociação de Complexos

ligante	Reação	K
Cl^-	$AgCl_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2Cl^-$	$5,2 \times 10^{-6}$
	$FeCl^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Cl^-$	$3,3 \times 10^{-2}$
	$FeCl_2^+ \rightleftarrows FeCl^{2+} + Cl^-$	0,25
	$HgCl^+ \rightleftarrows Hg^{2+} + Cl^-$	$1,7 \times 10^{-7}$
	$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^+ + Cl^-$	$2,9 \times 10^{-7}$
	$HgCl_3^- \rightleftarrows HgCl_2 + Cl^-$	0,20
	$HgCl_4^{2-} \rightleftarrows HgCl_3 + Cl^-$	$8,9 \times 10^{-2}$
CN^-	$Ag(CN_2)_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1,6 \times 10^{-21}$
	$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$	$7,6 \times 10^{-18}$
	$Cu(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4CN^-$	1×10^{-25}
	$Hg(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4CN^-$	1×10^{-42}
	$Ni(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Ni^{2+} + 4CN^-$	1×10^{-22}
	$Zn(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4CN^-$	4×10^{-14}
NH_3	$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$6,3 \times 10^{-8}$
	$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_2$	$5,1 \times 10^{-15}$
	$Ni(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$	$2,4 \times 10^{-9}$
	$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,2 \times 10^{-9}$
SCN^-	$FeSCN^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + SCN^-$	$9,3 \times 10^{-4}$
	$Hg(SCN)_4^{2-} \rightleftarrows Hg^+ + 4SCN^-$	$1,3 \times 10^{-22}$

Na análise qualitativa utiliza-se uma solução de NH_3 0,5 M para a dissolução do precipitado de AgCl.

Neste caso, é necessário considerar os equilíbrios de dissolução do precipitado e dissociação do complexo, simultaneamente. À medida que se aumenta a concentração de NH_3, vai ocorrendo um aumento na concentração de íons $Ag(NH_3)_2^+$ e uma diminuição na concentração de íons Ag^+ para que a relação de equilíbrio permaneça constante:

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Quando este abaixamento da concentração de íons Ag^+ atingir o valor tal que o produto $[Ag^+][Cl^-]$ seja menor que o produto de solubilidade do AgCl haverá dissolução total do precipitado. Em outras palavras, nestas condições o produto $[Ag^+][Cl^-]$ não atinge o valor do produto de solubilidade do AgCl.

Um fato interessante é o de que uma concentração de amônia suficiente para dissolver o AgCl pode não dissolver o AgBr e o AgI. Isso acontece porque a concentração dos íons Ag^+ não será suficiente para atingir o valor do K_{so} do AgCl, mas será suficiente para atingir os valores de K_{so} do AgBr e do AgI.

Como pode ser visto pela Tabela II.5, os valores dos produtos de solubilidade de AgCl, AgBr e AgI são respectivamente: $1,56 \times 10^{-10}$; $7,7 \times 10^{-13}$; $8,3 \times 10^{-17}$.

II.18.b. Aplicações de Substâncias Complexas na Análise Qualitativa

A formação ou destruição de espécies complexas são recursos amplamente usados para separações e identificados na análise qualitativa.

i. Exemplos de Aplicações de Complexos em Separações.

i.1. Separações dos íons Bi^{3+} dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+}.

Os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} formam com NH_3 os complexos $Cd(NH_3)_4^{2+}$ e $Cu(NH_3)_4^{2+}$, o que não acontece com os íons Bi^{3+}. Assim, quando se trata uma solução contendo íons de Bi^{3+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} com amônia, haverá inicialmente formação dos precipitados: $Bi(OH)_3$, $Cd(OH)_2$ e $Cu(OH)_2$. Porém, à medida que se aumenta a concentração de amônia, os hidróxidos de cádmio e de cobre se dissolverão com a consequente formação dos amin-complexos mencionados acima, enquanto que o hidróxido de bismuto permanece precipitado. Desta maneira separa-se íons Bi^{3+} dos cátions Cd^{2+} e Cu^{2+}.

i.2. Separação de íons Mn^{2+} de íons Zn^{2+}.

Quando se trata uma solução contendo íons Mn^{2+} e íons Zn^{2+} com uma solução de NaOH, observa-se inicialmente a precipitação de $Zn(OH)_2$ e $Mn(OH)_2$. Mas, à medida que se

aumenta a concentração de NaOH haverá dissolução de $Zn(OH)_2$ com a formação de íons $Zn(OH)_4^{2-}$, enquanto que o manganês permanece precipitado na forma do $Mn(OH)_2$. Assim, separa-se os íons Mn^{2+} dos íons Zn^{2+}.

i.3. Separação de íons Ag^+ dos íons Hg_2^{2+}.

No esquema de separação de cátions chega-se a um ponto em que tem-se uma mistura de AgCl e Hg_2Cl_2. Quando este precipitado é tratado com excesso de amônia, o precipitado de AgCl dissolve-se devido à formação do complexo $Ag(NH_3)_2^+$, enquanto que o mercúrio(I) permanece precipitado. Separa-se assim os dois íons. Na realidade, o Hg_2Cl_2 também reage com a amônia, mas o produto é insolúvel nesse meio.

i.4. Separação dos íons do grupo IV A e IV B.

Quando os sulfetos de Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, As^{5+}, Sb^{5+} e Sn^{4+} são tratados com NaOH, há dissolução dos sulfetos de As^{5+}, Sb^{5+} e Sn^{4+} com a formação de complexos solúveis do tipo: AsS_4^{2-}, SbS_4^{3-}, SnS_4^{4-} ou AsO_4^{3-}, SbO_4^{3-} e SnO_3^{2-}. Como os demais sulfetos permanecem precipitados, este é o método usado para separar os íons em dois subgrupos.

ii. Aplicações em Identificações

A formação de complexos coloridos é uma propriedade bastante utilizada na identificação de íons. Na realidade

existem reagentes orgânicos que formam complexos coloridos com cada um dos íons metálicos. Um tratamento mais detalhado envolvendo estes reagentes orgânicos está fora dos objetivos deste livro e portanto será citado apenas alguns exemplos de identificações de íons através da formação de tais complexos.

Assim, os complexos $Co(SCN)_4^{2-}$, de cor azul e $Fe(SCN)_6^{2-}$ de cor vermelha, são usadas na identificação dos íons Co^{2+} e Fe^{3+}, respectivamente.

Da mesma maneira, a formação do complexo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ de cor azul é usado na identificação dos íons Cu^{2+}.

Os íons Ni^{2+}, por outro lado, são identificados através da formação do complexo insolúvel de cor vermelha formado na presença de dimetilglioxima em meio amoniacal.

TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE QUALITATIVA

Trataremos neste capítulo de uma descrição breve das técnicas e materiais usados num curso de análise qualitativa em escala semimicro.

III.1. MATERIAIS

Obviamente o equipamento mais usado pelo estudante será o tubo de ensaio. Devido à quantidade de reagentes empregada em cada teste, os tubos de ensaio devem ter dimensões de aproximadamente 10 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro. Ocasionalmente, quando fazemos algum tratamento especial de resíduos insolúveis, pode-se usar um tubo de (15 x 1,8) cm.

A transferência de soluções de um tubo para outro deve ser feita por meio de uma pipeta conta gota. Para tanto, cada estudante deve possuir pelo menos 5 pipetas. É importante verificar se as pipetas liberam 1 ml de água em aproximadamente 18 a 22 gotas. De modo geral consideramos 20 gotas equivalente a 1 ml.

Também deverá ser usado béquer de 100-150 ml para o extrato com soda, bem como um de 250 ml para o banho-maria.

A maioria das reações a serem feitas para a identi-

ficação dos íons são bastante sensíveis, isto é, dão reação positiva para uma quantidade muito pequena de íons em solução.

Assim, devido ao perigo de contaminação, todo material usado deverá ser muito bem limpo. A lavagem do material de vidro será mais fácil se for feita imediatamente após seu uso, antes que qualquer substância tenha tempo de secar e aderir nas paredes.

Cada estudante deverá receber um "Kit" ou uma pequena caixa de reagentes contendo as soluções necessárias, com excessão dos ácidos e bases concentradas, que devem permanecer num lugar à disposição de todos, juntamente com vidros contendo estoque de todas soluções.

Os estudantes terão suas soluções armazenadas convenientemente em pequenos frascos conta-gotas, como mostra a Figura III.1. Cada frasco deverá ser identificado com etiquetas e conter aproximadamente 10 ml de solução.

Frasco plástico de 10 ml com a respectiva tampa.

Frasco de vidro de 10 ml

Tampa conta-gota de plástico.

FIGURA III.1— Frascos conta-gota

III.2. COMO LAVAR OS TUBOS DE ENSAIO

Como foi dito, os tubos e materiais de vidro em geral devem ser lavados imediatamente após o uso.

Uma solução aquosa de detergente comum e uma escova apropriada para tubos será suficiente para remover toda sujeira.

Em seguida repassa-se com água de torneira e depois com água destilada.

No caso onde a lavagem com detergente mostra-se ineficiente, pode-se usar solventes químicos apropriados de acordo com a substância que deve ser removida. Por exemplo, os sulfetos de modo geral dissolvem-se em HCl 6 M. Em alguns deles tal como CuS deve-se usar HNO_3 6 M. Neste caso há formação de enxofre coloidal que por sua vez poderá ser removido com uma solução de sulfeto de amônio. Para remover AgCl usa-se uma solução de NH_4OH. Já para o MnO_2, tanto o HNO_3 como HCl não são tão eficientes, mas a adição de algumas gotas de H_2O_2 ao HCl resulta numa solubilização rápida do MnO_2.

III.3. AS QUANTIDADES QUE DEVEM SER USADAS

Na escala semimicro os volumes dos líquidos serão medidos em termos de gotas (1 gota aproximadamente 0,05 ml). Na prática, é claro, o volume de uma gota varia com o tamanho da ponta da pipeta. Sendo assim, quando se necessita de

um volume mais preciso deve-se calibrar uma pipeta conta-gotas, usando para isso uma proveta de 5 ml. Enche-se a pipeta e drena-se, contando as gotas, diretamente na proveta, até chegar-se à marca de 1 ml.

Para a medida da quantidade de sólidos dificilmente usa-se balança. Refere-se simplesmente em uma quantidade "de ponta de espátula" que corresponde aproximadamente 0,15 a 0,20 g da substância sólida quando se usa uma espátula do tipo mostrado na Figura III.2.

III.4. MISTURA E AQUECIMENTO DE SOLUÇÕES

Já que se estará usando tubos pequenos, a operação de misturar soluções será um tanto dificultada. Na maioria das situações as soluções não ultrapassarão metade do tubo e será possível misturá-las segurando firmemente na ponta do tubo, entre o polegar e o indicador da mão esquerda e dando pancadas, com cuidado, por meio do indicador da mão direita, no fundo do tubo no sentido de trazê-lo para nossa direção.

Quando o volume das soluções for muito grande, a melhor maneira de misturá-las será succionar uma parte com uma pipeta conta-gota e expelir rapidamente no fundo do tubo, repetindo este movimento duas ou três vezes.

Em alguns casos necessita-se aquecer as soluções depois de misturadas. Todo aquecimento deve ser feito com muito cuidado, a fim de evitar que a solução espirre para fora do tubo. Deve-se segurá-lo por meio de uma pinça apropriada, evitando dirigir a boca do tubo para si próprio ou para qualquer outra pessoa próxima. O aquecimento deve ser feito ao longo do tubo próximo ao nível da solução e agitando constantemente. Nunca aquecer o fundo do tubo imóvel sobre a chama, pois sem dúvida a solução irá espirrar para fora. Quando necessita-se de um aquecimento mais brando e prolongado, deve-se fazê-lo em banho-maria. Usa-se para isso um béquer de 250 ml.

III.5. PRECIPITAÇÃO E SEPARAÇÃO DE UM SÓLIDO

Depois de centrifugar um precipitado num tubo de ensaio deve-se separar o líquido sobrenadante. O modo mais simples será usando a pipeta conta-gotas para succionar. É claro que antes de inserir a pipeta na solução deve-se expelir o ar de dentro do bulbo da borracha. Se o ar for expelido com a ponta da pipeta mergulhada no líquido provoca-se novamente a dispersão do sólido, devido ao movimento brusco do líquido ocasionado pelo ar expulso da pipeta. Ver Figura III.2.

III.6. LAVAGEM E TRANSFERÊNCIA DO PRECIPITADO

Após a remoção do líquido sobrenadante, o precipitado deve ser lavado, pois uma pequena quantidade da solução sempre será retida e poderá causar problemas nas etapas sub-

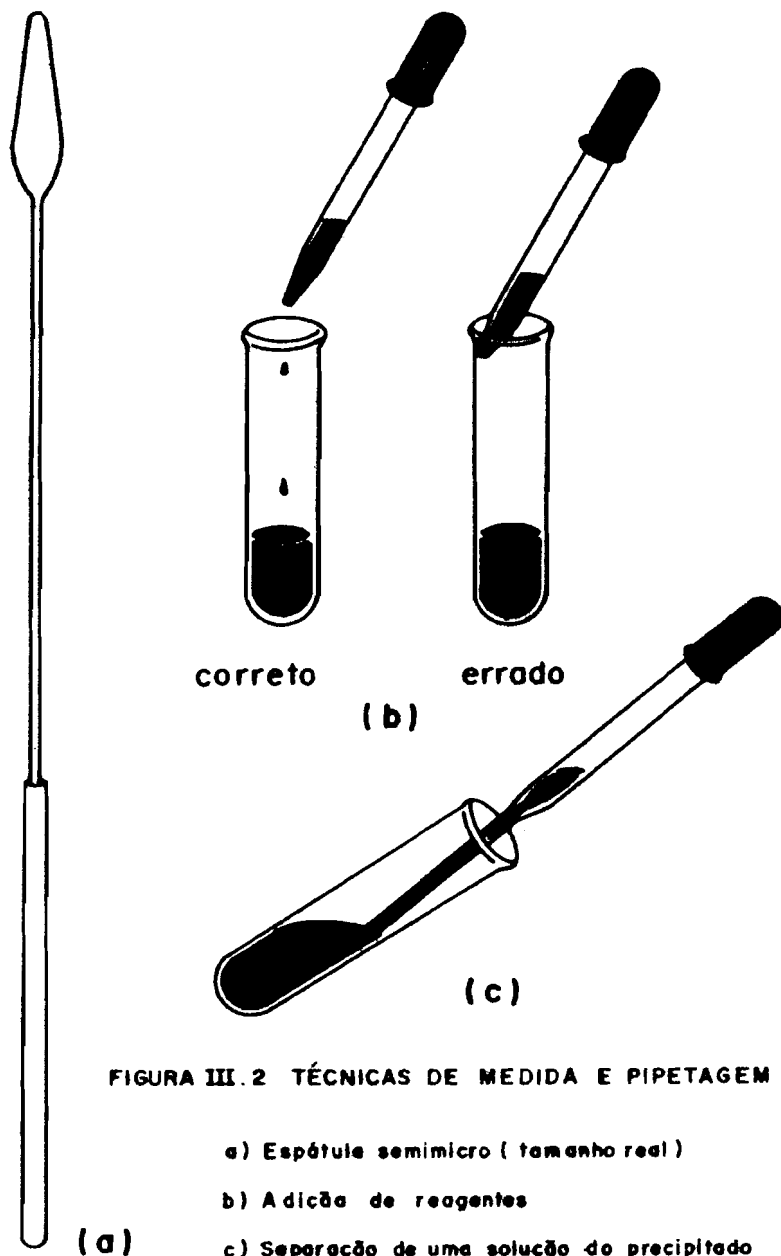



FIGURA III.2 TÉCNICAS DE MEDIDA E PIPETAGEM

a) Espátula semimicro (tamanho real)

b) Adição de reagentes

c) Separação de uma solução do precipitado

sequentes da análise. Normalmente usa-se água destilada como água de lavagem, mas algumas vezes deve-se usar uma solução diluída do próprio reagente usado na precipitação. A lavagem é realizada mediante a adiação do líquido de lavagem sobre o precipitado. A seguir agita-se para dispersar o sólido, centrifuga-se e decanta-se o líquido. O volume do líquido de lavagem vai depender da quantidade do sólido Geralmente faz-se duas ou três lavagens com 0,5 ml de líquido.

Existem casos que deve-se transferir um precipitado de um tubo para outro. A transferência por espátula, sem dúvida, será difícil. Para se transferir parte de um precipitado de um tubo para outro, primeiro adiciona-se algumas gotas do reagente usado na lavagem. Agita-se para formar uma suspensão e a seguir transfere-se parte desta suspensão para o outro tubo através de uma pipeta conta-gota. Lava-se a pipeta com o próprio reagente, drenando para um dos tubos. Finalmente, centrifuga-se e decanta-se os dois tubos. Tem-se assim o precipitado em dois tubos prontos para serem tratados independentemente na sequência da análise.

III.7. TESTE DA ACIDEZ DO MEIO

Quando for necessário testar a acidez do meio, nunca se deve mergulhar o papel indicador na solução a ser testada, pois irá contaminá-la com o indicador e possivelmente com fibras do papel. Outra inconveniência ocorre quando tem-se uma solução de somente algumas gotas. Obvia-

mente, o papel indicador irá absorver uma parte da solução, que será perdida. O procedimento correto para usar o papel indicador será mergulhar uma barra de vidro na solução, retirá-la cuidadosamente do tubo, e tocá-la no papel indicador. Quando se remover a barra, deve-se fazê-lo com muito cuidado, sem tocá-la nas paredes internas do tubo, na qual pode existir algum ácido ou base livre, o que poderá dar uma indicação errada do pH da solução.

CAPÍTULO IV

CÁTIONS DO GRUPO I: Na^+, K^+ e NH_4^+

Os íons dos metais alcalinos Na^+ e K^+ são os maiores cátions do período à que pertencem, possuem carga pequena e a estrutura de um gás nobre. Por esses motivos, têm uma fraca atração por ânions e moléculas, e como consequência a maioria de seus sais são solúveis em água e seus íons raramente formam complexos.

O íon amônio está incluído neste grupo porque apresenta propriedades semelhantes.

Este grupo de cátions não possui um reagente específico para separá-los e a identificação de cada um deve ser feita numa solução contendo todos os íons sem prévia separação.

PROPRIEDADES DOS CÁTIONS DO GRUPO I

Sódio: Os sais de sódio são de coloração branca tipicamente solúveis em água. Em solução aquosa são quimicamente inertes e não são reduzidos a seus íons metálicos. O hidróxido de sódio é muito solúvel em água e é uma fonte muito comum de íons OH^-. Os sais de sódio frequentemente cristalizam como hidratos.

Potássio: As propriedades gerais dos sais de potás-

sio são similares às dos sódio. São geralmente brancos e solúveis em água. O hidróxido de potássio é muito solúvel em água e é uma base muito forte.

Amônio: Embora o íon amônio não seja um cátion metálico, seus sais possuem propriedades semelhantes às dos metais alcalinos e são geralmente incluídos neste grupo no esquema de análise qualitativa. Seus sais são de coloração branca e solúveis em água.

Reações dos Íons Sódio, Na^+

a) Prova de Chama:

O teste de chama baseia-se no fato de que quando uma certa quantidade de energia é fornecida a um determinado elemento químico, alguns elétrons da última camada de valência absorvem esta energia passando para um nível de energia mais elevado, produzindo o que chamamos de um estado excitado. Quando um desses elétrons excitado retorna ao estado fundamental, emite uma quantidade de energia radiante, igual àquela absorvida, cujo comprimento de onda é característico do elemento e da mudança do nível eletrônico de energia. Assim, a luz de um comprimento de onda particular ou cor, é utilizado para identificar o referido elemento.

A temperatura da chama do bico de Bunsen é suficiente para excitar uma quantidade de elétrons de certos

elementos que emitem luz ao retornarem ao estado fundamental de cor e intensidade, que podem ser detectados com considerável certeza e sensibilidade através da observação visual da chama. Tal procedimento é denominado teste de chama e será utilizado para a identificação de sódio e potássio.

O teste de chama para o sódio é tão sensível e persistente, que mesmo traços deste metal produz uma cor amarela intensa que encobre toda a cor devido à qualquer outro íon presente na amostra.

Para esta prova usa-se um bico de Bunsen ajustado para produzir uma chama azul, a qual é observada contra um anteparo negro com o auxílio de um fio de platina ou níquel-crômio de cerca de 3 cm de comprimento preso a um bastão de vidro.

O fio deve ser limpo aquecendo-o ao rubro na chama, e em seguida mergulhando-o numa solução de ácido clorídrico concentrado, contido num vidro de relógio. Deve-se tomar cuidado de não mergulhar o fio na solução de ácido, enquanto estiver rubro, pois o bastão de vidro pode quebrar-se na junção. Este processo deve ser repetido várias vêzes, até que o fio, quando aquecido não apresente coloração alguma à chama.

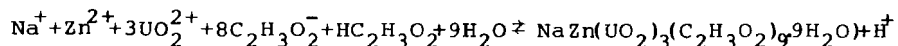
A prova de chama para o sódio é feita colocando-se pequena porção de cloreto de sódio num vidro de relógio, molhando-se o fio em ácido clorídrico concentrado, mergulhando-se no sal e a seguir levando-se o fio à chama oxidante do bico de Bunsen, observando-se a coloração amarela intensa produzida.

Usa-se ácido clorídrico devido à volatilidade dos cloretos de metais alcalinos. Os nitratos e sulfatos se decompõem em óxidos não voláteis.

b) Reação com Acetato de Zinco e Uranila

Este teste é feito em soluções neutra ou levemente acidificada com ácido acético.

Colocar 5 gotas de uma solução de nitrato de sódio 0,2 M num tubo de ensaio e a seguir, adicionar 3 gotas de álcool etílico e 10 gotas de acetato de zinco e uranila. Agitar bem e deixar em repouso por 5 a 10 minutos. A formação de um precipitado amarelo claro cristalino de $NaZn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_9.9H_2O$, indica a presença de sódio, que pode ser confirmado através do teste de chama.

$$Na^+ + Zn^{2+} + 3UO_2^{2+} + 8C_2H_3O_2^- + HC_2H_3O_2 + 9H_2O \rightleftharpoons NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 9H_2O + H^+$$

A adição de gotas de álcool etílico favorece a precipitação, porque diminui a solubilidade do precipitado.

Os íons que podem interferir neste teste, se presentes em concentrações relativamente altas, são: cobre, mercúrio, cádmio, alumínio, cobalto, níquel, manganês, zinco cálcio, estrôncio, bário e amônio. O íon fosfato interfere neste teste, dando precipitado com o íon uranila, entretanto, tal interferência pode ser eliminada adicionando-se uma solução de acetato e evapora-se até um volume de aproximadamente 0,5 ml. Excesso de ácido também interfere neste teste.

Reação dos Íons Potássio, K^+

a) Prova de Chama:

O teste de chama para o íon potássio é menos sensível do que o teste para o sódio. O potássio dá uma coloração violeta que se extingue rapidamente à chama, e é facilmente mascarada pelo sódio. Pode-se utilizar um vidro de cobalto para absorver a luz amarela do sódio e permitir que a cor da chama do potássio seja observada. A variação da transmitância do vidro de cobalto pode ser vista na Figura IV.1 abaixo. O vidro transmite a luz somente nos extremos do espectros visível, exatamente onde se encontram as linhas espectrais do potássio.

O teste da chama para o potássio pode ser feito usando-se cloreto de potássio sólido, e o procedimento prático é idêntico ao caso do sódio.

É possível fazer um teste para o potássio na presença de sódio. Prepara-se uma mistura de cloreto de sódio e cloreto de potássio e observa-se a chama através do vidro de cobalto. Uma coloração violeta-avermelhada de curta duração, quando vista através do vidro cobalto, prova a existência de potássio na amostra.

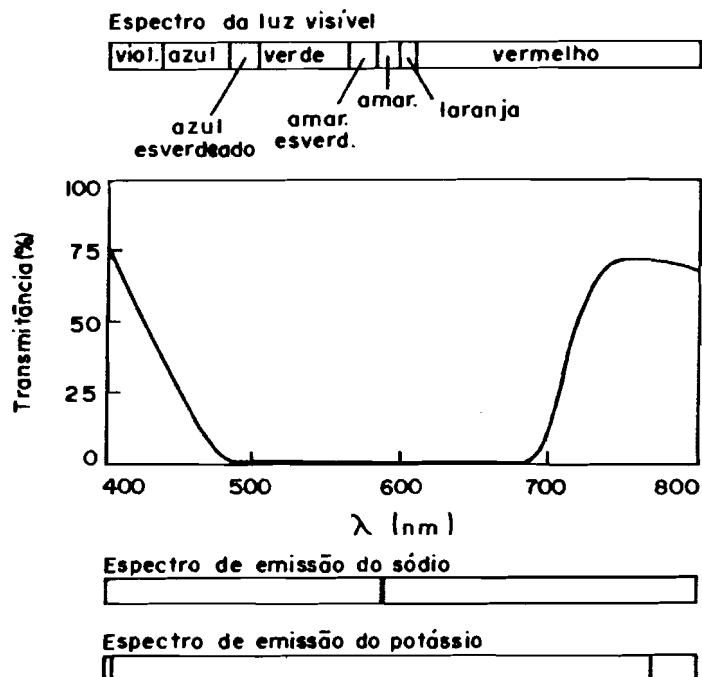



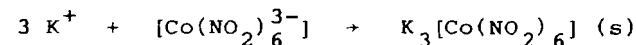
FIGURA IV. 1- Espectro de transmitância do vidro azul de cobalto.

Desde que uma coloração violeta também é observada quando uma chama verde é vista através de um vidro azul, os íons bário, cobre e borato, que dão coloração verde à chama, podem interferir no teste de potássio.

O teste de chama não é por si só conclusivo para identificação deste íon, todavia, é um ótimo complemento para o teste de precipitação.

b) Reação com Cobaltonitrito de Sódio

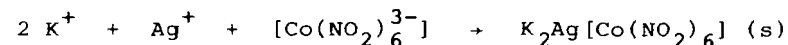
A identificação do íon potássio também pode ser feita através da precipitação com cobaltonitrito de sódio.

$$3\,K^{+} + [Co(NO_2)_6^{3-}] \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\ (s)$$

A composição do precipitado amarelo varia entre $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ e $K_3[Co(NO_2)_6]$, dependendo da concentração dos íons sódio e da temperatura da solução.

Para fazer este teste, junta-se 3 gotas de uma solução de cloreto potássio 0,2 M, 3 gotas de ácido acético 3 M e um mesmo volume de acetato de sódio 3 M num tubo de ensaio. Adiciona-se 6 gotas de solução de cobaltonitrito de sódio 0,2 M, recentemente preparada. Se o precipitado não se formar de imediato, deixa-se o tubo repousar por alguns minutos.

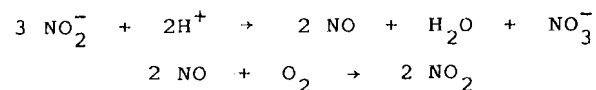
A precipitação do íon potássio é rápida em soluções concentradas na presença de excesso de reagente, porém, é lenta em soluções diluídas.

A adição de íons prata torna a reação mais sensível, através da formação do composto de prata menos solúvel:

$$2\,K^{+} + Ag^{+} + [Co(NO_2)_6^{3-}] \rightarrow K_2Ag[Co(NO_2)_6]\ (s)$$

no entanto devem estar ausentes ânions que precipitam ou complexam o íon prata.

A finalidade de se fazer a precipitação dos ânions

potássio com cobaltonitrito de sódio num meio tamponado com ácido acético-acetato de sódio, é para evitar que num meio fortemente ácido ocorra a decomposição do reagente:

$$3\ NO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2\ NO + H_2O + NO_3^-$$
$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

neste caso o Co(III) é reduzido a Co(II) tornando a solução rosada, e num meio fortemente básico ocorre a precipitação de $Co(OH)_3$ de coloração preta.

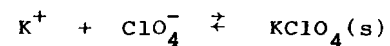
Outras fontes de interferência neste teste são os agentes oxidantes e redutores, que destroem reagente, como por exemplo, os iodetos que são oxidados a I_2 pelo nitrito. Também, íons fortemente hidrolisáveis formam precipitados na solução fracamente ácida.

Íons amônio também reagem com cobaltonitrito formando um precipitado amarelo, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$, de aparência idêntica ao do sal de potássio. Por isso, antes de se fazer este teste com cobaltonitrito para o potássio deve-se eliminar qualquer traço de NH_4^+ na amostra. Para eliminação dos íons amônio da amostra utiliza-se o seguinte procedimento: tomar 3 gotas da solução da amostra num tubo de ensaio, adicionar 8 gotas de uma solução de hidróxido de sódio 4 M e aquecer cuidadosamente o tubo, até que o papel vermelho de tornassol umidecido com água destilada não acuse desprendimento de NH_3, através da coloração azul. Neutralizar a solução com ácido acético diluído e testar o potássio de acordo com o procedimento descrito anteriormente. Um precipitado amarelo de $K_3[Co(NO_2)_6]$ indica a presença de potássio.

c) Reação com Ácido Perclórico

Íons potássio em solução não muito diluída formam com íon perclorato, um precipitado branco, cristalino, de perclorato de potássio, $KClO_4$.

Para o teste, adiciona-se a um tubo de ensaio 3 gotas de uma solução de cloreto de potássio 0,2 M e 5 gotas de uma solução de ácido perclórico 20%. Um precipitado branco, cristalino indica a presença de potássio.

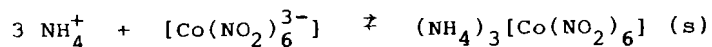
$$K^+ + ClO_4^- \rightleftarrows KClO_4(s)$$

Os íons NH_4^+ não interferem neste teste.

O mesmo resultado pode ser conseguido empregando-se uma solução de perclorato de sódio.

Reações dos Íons Amônio, NH_4^+

a) Reação com Cobaltonitrito de Sódio

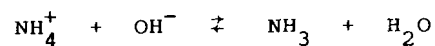
O íon amônio forma com o cobaltonitrito de sódio um precipitado amarelo, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$,cujas características são idênticas ao formado com o íon potássio:

$$3\ NH_4^+ + [Co(NO_2)_6^{3-}] \rightleftarrows (NH_4)_3[Co(NO_2)_6]\ (s)$$

O procedimento é idêntico ao usado com o potássio. Usar uma solução de cloreto de amônio para fazer o teste.

b) Reação com Base Forte

A presença do íon amônio em solução pode ser detectada através do seguinte procedimento: primeiramente adiciona-se um excesso de uma base forte para converter o íon NH_4^+ à amônia, NH_3. A seguir aquece-se a solução alcalina para expelir o gás NH_3 e a amônia liberada é detectada através de um papel de tornassol umidecido com água destilada, o qual se torna azul.

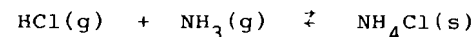
A reação envolvida neste teste pode ser expressa pela seguinte equação:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

Para se fazer o teste, adicionar num tubo de ensaio 3 gotas de solução de cloreto de amônio 0,2 M e 8 gotas de solução de hidróxido de sódio 4 M. Aquecer cuidadosamente o tubo e testar a amônia desprendida por meio de um papel de tornassol vermelho, colocado sobre o tubo porém, sem tocá-lo. A mudança da cor do papel vermelho para azul indica a presença de amônia e consequentemente de sais de amônia na amostra testada.

Deve-se tomar cuidado para que a solução alcalina não espirre durante o aquecimento, devido à ebulição, atingindo o papel de tornassol, pois levará a uma conclusão errônea.

Há várias outras alternativas que podem ser utilizadas para se detectar o gás amônia, desprendido durante o aquecimento.

Uma outra maneira consiste em colocar um bastão de vidro umidecido com ácido clorídrico concentrado em contato com o vapor desprendido pela reação, observando-se neste caso, formação de fumos brancos (micro partículas de NH_4Cl sólido).

$$HCl(g) + NH_3(g) \rightleftarrows NH_4Cl(s)$$

RESUMO DAS REAÇÕES DOS CÁTIONS DO GRUPO I

Reagente	Sódio, Na^+	Potássio, K^+	Amônio, NH_4^+
Teste de Chama	amarelo	violeta	incolor
$Na_3Co(NO_2)_6$	não ppt	$K_2NaCo(NO_2)_6$ ppt. amarelo	$(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6$ ppt. amarelo
$Zn(UO_2)_3 \cdot (C_2H_3O_2)_8$	$NaZn(UO_2)_3 \cdot (C_2H_3O_2)_9$ ppt. amarelo	não ppt.	não ppt.
NaOH	não reage	não reage	desprende NH_3

CAPÍTULO V

CÁTIONS DO GRUPO II: Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+} e Sr^{2+}.

Os elementos magnésio, cálcio, estrôncio e bário pertencem ao grupo II A da tabela periódica apresentando configurações eletrônicas similares. Disto decorre a semelhança de suas propriedades. O magnésio é o metal que apresenta propriedades mais diferenciadas do resto do grupo, devido ao seu pequeno tamanho e por essa razão, às vezes não é classificado junto com esses elementos no procedimento de separação analítica.

PROPRIEDADES DOS CÁTIONS DO GRUPO II

Magnésio: Os íons magnésio apresentam-se incolores em soluções, seus sais são de caráter iônico brancos ou incolores, a menos que esteja presente um ânion colorido. O hidróxido de magnésio é um de seus compostos menos solúveis. A alta solubilidade de muitos compostos de magnésio é atribuída ao pequeno tamanho do íon Mg^{2+}, o que favorece a sua hidratação.

Cálcio: O cálcio é o elemento mais abundante dos metais alcalinos terrosos. Seus compostos menos solúveis são os carbonatos e oxalatos. Os sais de cálcio dão à chama do bico de Bunsen uma coloração vermelho-tijolo.

Estrôncio: O estrôncio como pode se esperar de sua posição na tabela periódica, possui propriedades intermediárias entre o cálcio e bário. Seus sais dão à chama do bico de Bunsen uma coloração vermelho-carmim.

Bário: O bário é o elemento mais pesado desses quatro elementos e seus íons são muito tóxicos. O cromato de bário é um dos compostos menos solúveis encontrados na análise qualitativa. Os sais de bário emprestam uma coloração verde à chama do bico de Bunsen.

Todas as soluções dos íons desse grupo são incolores e seus sais apresentam caráter iônico e são brancos ou incolores, a menos que esteja presente um ânion colorido. Embora solúveis em água, os nitratos de estrôncio e bário podem ser precipitados pela adição de ácido nítrico concentrado.

Os íons dos metais alcalinos terrosos não hidrolisam significativamente em solução e seus íons são bivalentes. Os hidróxidos de cálcio, estrôncio e bário são bases fortes.

Na Tabela V.1. são apresentados os produtos de solubilidade dos hidróxidos e de alguns sais dos metais alcalinos terrosos. O exame desta tabela permite ao estudante entender a escolha dos reagentes usados na separação dos cátions deste grupo.

Cálcio, estrôncio e bário formam carbonatos insolúveis em solução alcalina. O magnésio não precipita com hidróxido em presença de excesso de íons amônio que reduzem a concentração dos íons hidroxila a um valor tal, que o produto de solubilidade do hidróxido de magnésio não é atingido. Por razões semelhantes, o carbonato de magnésio não precipita na presença de excesso de íons amônio. Esta propriedade permite separar os íons Mg^{2+} de Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}.

TABELA V.1. Produtos de Solubilidade em Águas de Alguns Compostos de Magnésio, Cálcio, Estrôncio e Bário a 25°C.

Ânions	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
OH^-	$5{,}9x10^{-12}$	-	-	-
CO_3^{2-}	$1{,}0x10^{-5}$	$4{,}8x10^{-9}$	$7{,}0x10^{-10}$	$4{,}9x10^{-9}$
$C_2O_4^{2-}$	$8{,}6x10^{-5}$	$2{,}3x10^{-9}$	$5{,}6x10^{-8}$	$2{,}3x10^{-8}$
SO_4^{2-}	-	$6{,}1x10^{-5}$	$2{,}8x10^{-7}$	$1{,}0x10^{-10}$
CrO_4^{2-}	-	$7{,}1x10^{-4}$	$3{,}6x10^{-6}$	$1{,}2x10^{-10}$

REAÇÕES DOS ÍONS MAGNÉSIO, Mg^{2+}

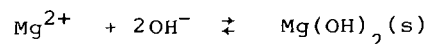
a) Prova de Chama

Os sais de magnésio não proporcionam nenhuma coloração à chama do bico de Bunsen. Assim a prova de chama não

se presta para identificação dos íons deste elemento.

b) Reação com Base Forte

Adicionar em um tubo de ensaio contendo 5 gotas de uma solução de nitrato de magnésio 0,2 M, uma solução de hidróxido de sódio 4 M, até o meio ficar alcalino. Deve-se observar a formação de um precipitado branco gelatinoso de $Mg(OH)_2$.

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2(s)$$

Este precipitado deve dissolver-se na presença de sais de amônio.

Adicionar ao precipitado formado algumas gotas de solução 4 M de NH_4Cl até se observar a dissolução do precipitado.

A adição de sais de amônio resulta num aumento da concentração de íons NH_4^+ que ocasiona um deslocamento do equilíbrio da dissociação da amônia no sentido da formação de amônia não dissociada.

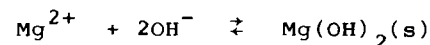
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Este deslocamento de equilíbrio implica numa diminuição da concentração de íons OH^-. Quando a concentração de íons OH^- for reduzida a um valor tal que o produto de solubilidade do $Mg(OH)_2$ não for mais atingido deve haver dissolução completa do precipitado.

c) Reação com Hidróxido de Amônio

c.1. Adicionar a um tubo de ensaio 5 gotas de solução de nitrato de magnésio 0,2 M e algumas gotas de hidróxido de amônio 6 M. Deve-se observar a formação de um precipitado branco gelatinoso de $Mg(OH)_2$.

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

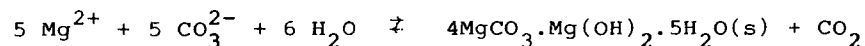
$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2(s)$$

c.2. Adicionar a um tubo de ensaio 5 gotas de nitrato de magnésio 0,2 M, 5 gotas de solução de cloreto de amônio e a seguir hidróxido de amônio 6 M até o meio ficar alcalino. Neste caso, não deverá haver formação de precipitado.

A razão da não formação do precipitado de $Mg(OH)_2$, na presença de NH_4Cl, já foi explicada no caso da reação com NaOH.

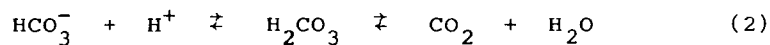
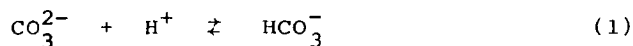
c.3. Repita o processo c.2. usando 3 gotas de ácido clorídrico 6 M, no lugar de cloreto de amônio. Aqui também não deverá haver formação de precipitado. A razão é a mesma do ítem anterior.

d) Reação com Carbonato de Amônio

Íons magnésio reagem com solução de carbonato de amônio, dando origem à um sal básico, branco, gelatinoso, de composição variável, quando se deixa a solução em repouso, ou quando se aquece:

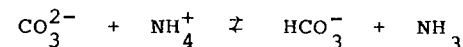
$$5\ Mg^{2+} + 5\ CO_3^{2-} + 6\ H_2O \rightleftarrows 4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O(s) + CO_2$$

Fazer o teste, adicionando-se em um tubo de ensaio 5 gotas de nitrato de magnésio 0,2 M e cerca de 3 gotas de solução de carbonato de amônio 1,5 M. Aquecer o tubo sem deixar ferver, centrifugar o precipitado e desprezar o sobrenadante. Separar o precipitado em duas partes. Tratando-se uma das partes do precipitado com solução de ácido acético 6 M deve-se observar a dissolução do precipitado. Esta dissolução se dá devido à diminuição da concentração dos íons carbonato pela reação com os íons hidrogênio.

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^- \qquad (1)$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Observando-se os equilíbrios (1) e (2), nota-se que o aumento da concentração de H^+ desloca os equilíbrios para a direita, diminuindo a concentração de CO_3^{2-}.

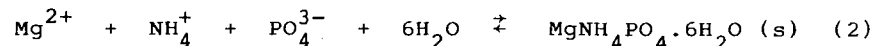
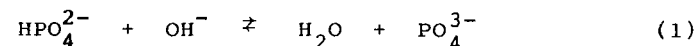
Tratar a segunda parte do precipitado com uma solução de cloreto de amônio 6 M. Neste caso também deve haver

dissolução do precipitado. A dissolução do precipitado se dá devido à diminuição da concentração dos íons carbonato, de acordo com a equação:

$$CO_3^{2-} + NH_4^+ \rightleftarrows HCO_3^- + NH_3$$

e) Reação com Monohidrogeno-Fosfato de Sódio

Quando se adiciona uma solução de monohidrogeno-fosfato de sódio à uma solução contendo íons magnésio tamponada com hidróxido de amônio-cloreto de amônio, há a formação de um precipitado branco cristalino de $MgNH_4PO_4.6H_2O$ de acordo com as equações:

$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftarrows H_2O + PO_4^{3-} \qquad (1)$$

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightleftarrows MgNH_4PO_4.6H_2O\ (s) \qquad (2)$$

Na precipitação dos íons magnésio por esse método, a solução deve ser alcalinizada com hidróxido de amônio para que a precipitação seja completa. Isto é facilmente entendido, observando-se os equilíbrios (1) e (2). Por outro lado, é necessária a adição de cloreto de amônio, pois a presença dos íons amônio, além de ajudar a precipitação através do efeito do íon comum, impede a formação de um precipitado branco, floculento, de fosfato ácido de magnésio. A adição de cloreto de amônio impede também a formação de hidróxido

de magnésio como discutido anteriormente.

Adicionar em um tubo de ensaio 2 gotas de uma solução de nitrato de magnésio 0,2 M, 10 gotas de água, 2 gotas de ácido clorídrico 6 M, 3 gotas de monohidrogeno-fosfato de sódio 3M, e por fim adicionar lentamente, às gotas, hidróxido de amônio 6 M até o meio ficar alcalino.

Deverá haver a formação de um precipitado branco de $MgNH_4PO_4.6H_2O$ que cristaliza sob a forma característica de estrelas e que pode ser observado ao microscópio.

REAÇÕES DOS ÍONS Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}

a) Prova de Chama

O procedimento para os testes de chama para esses íons é idêntico ao descrito para íons sódio e íons potássio. Estes íons originam as seguintes colorações à chama do bico de Bunsen:

Os íons cálcio proporcionam à chama uma coloração vermelho tijolo, o bário, verde-amarelado e o estrôncio, vermelho carmim.

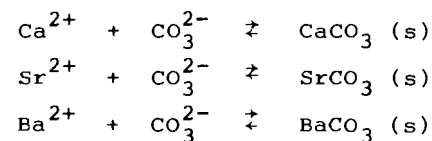
Devemos tomar o cuidado para não confundir a coloração verde amarelada produzida por um sal de bário, com a coloração verde de um sal de cobre.

Ao fazer-se o teste de chama, deve-se sempre utilizar sais umidecidos com ácido clorídrico concentrado, isto

porque nitratos e sulfatos não dão chamas coloridas com a mesma intensidade daquela proveniente de cloretos. Nitratos e sulfatos decompõe-se à chama produzindo óxidos que não volatilizam facilmente.

b) Reação com Carbonato de Amônio

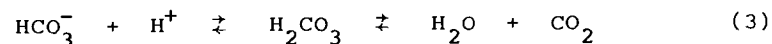
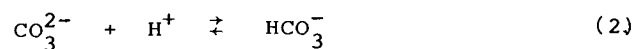
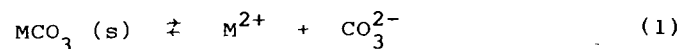
Soluções contendo íons de Ca^{2+}, Sr^{2+} ou Ba^{2+} quando tratadas com solução de carbonato de amônio dão origem a formação de precipitados brancos de $CaCO_3$, $SrCO_3$ e $BaCO_3$ respectivamente, que quando aquecidos se tornam gradativamente cristalinos.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3\,(s)$$
$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows SrCO_3\,(s)$$
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3\,(s)$$

Adicionar em tubos de ensaio separados, 10 gotas de $M(NO_3)_2$ 0,2 M (onde $M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} ou Ba^{2+}). Adicionar a seguir 3 gotas de solução de carbonato de amônio 1,5 M. Agitar, aquecer o tubo em banho-maria e centrifugar o precipitado. Após desprezar o sobrenadante, separar os precipitados em 2 partes. Uma parte deve ser tratada com algumas gotas de cloreto de amônio 6 M e a outra com algumas gotas de ácido acético 6 M. No caso do tratamento do precipitado com cloreto de amônio o precipitado deverá permanecer inalterado enquanto no caso do tratamento com ácido acético de-

verá haver dissolução do precipitado. Considere-se os equilíbrios:

$$MCO_3\ (s) \rightleftarrows M^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (1)$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^- \qquad (2)$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2 \qquad (3)$$

Na presença de ácido acético, HAc, os equilíbrios (1), (2) e (3) são deslocados para a direita, dissolvendo o precipitado.

Na presença de íons amônio, há uma diminuição da concentração de CO_3^{2-}, mas que ainda é suficiente para atingir o produto de solubilidade destes carbonatos (K_{so} da ordem de 10^{-9}). Entretanto, esta concentração de CO_3^{2-} não é suficiente para atingir o produto de solubilidade do $MgCO_3$ que por esta razão é solúvel em solução de NH_4Cl.

$$CO_3^{2-} + NH_4^+ \rightleftarrows HCO_3^- + NH_3$$

c) Reação com Oxalato de Amônio

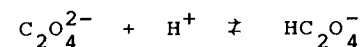
Em tubos de ensaio separados, adicionar 3 gotas de $M(NO_3)_2$ 0,2 M ($M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}), 5 gotas de ácido acético 6 M e 6 gotas de oxalato de amônio 0,25 M. Aquecer e observar os casos em que há formação de um precipitado

branco.

Soluções neutras de oxalato de amônio ou de sódio, formam precipitados com os íons dos metais alcalinos terrosos. O precipitado formado à frio é finamente dividido e difícil de centrifugar e decantar, entretanto, à quente, formam-se cristais grandes.

Os oxalatos dissolvem-se em soluções de ácidos fortes, devido à formação dos íons $HC_2O_4^-$.

$$MC_2O_4\ (s) \rightleftarrows M^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

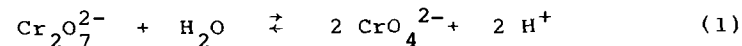
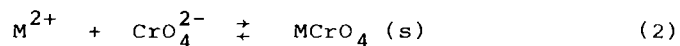
$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HC_2O_4^-$$

Um ácido fraco, tal como o ácido acético não é suficiente para deslocar o equilíbrio e dissolver o precipitado no caso do cálcio.

A solubilidade dos oxalatos aumentam na ordem Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}.

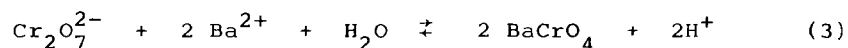
d) Reação com Dicromato de Potássio

Adicionar em tubos de ensaio 5 gotas de $M(NO_3)_2$ 0,2 M ($M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}), 3 gotas de ácido acético 6 M, 3 gotas de acetato de sódio 6 M e 2 gotas de dicromato de potássio 0,5 M. Observar onde há formação de precipitado.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \qquad (1)$$

$$M^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows MCrO_4\,(s) \qquad (2)$$

Os íons bário formam com o cromato um precipitado amarelo de cromato de bário, $BaCrO_4$ neste meio, porém, solúvel em ácidos fortes. Os íons Sr^{2+} e Ca^{2+} não precipitam nas condições em que foi feita a reação.

Em soluções neutras, a reação de precipitação do bário com o dicromato não é completa, porque um ácido forte é formado, como resultado da própria reação de precipitação, como pode ser vista na equação abaixo que é a soma de (1) e (2) onde $M = Ba^{2+}$.

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,Ba^{2+} + H_2O \rightleftarrows 2\,BaCrO_4 + 2H^+ \qquad (3)$$

Contudo, a precipitação do $BaCrO_4$ pode ser total se for adicionado acetato de sódio à solução, que reagirá com os íons H^+ resultante da reação de precipitação, no sentido de formação de ácido acético, mantendo a concentraçao de H^+ baixa.

Os íons cálcio e estrôncio não formam precipitados com os íons cromato nestas condições.

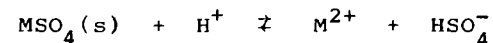
e) Reação com Sulfato de Amônio

e.1.) Adicionar em tubos de ensaio 3 gotas de $M(NO_3)_2$ 0,2 M ($M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}), 5 gotas de ácido acético 6 M e 6 gotas de sulfato de amônio 2,5 M e aquecer em banho-maria.

Observar os casos em que há formação de precipitado.

O íon sulfato provém de um ácido relativamente forte, HSO_4^- de tal modo que há pouca tendência para os íons H^+ e SO_4^{2-} se combinarem.

Deste modo, a dissolução do precipitado em qualquer ácido, requer uma concentração alta de íons hidrogênio.

$$MSO_4(s) + H^+ \rightleftarrows M^{2+} + HSO_4^-$$

e.2.) Em tubos de ensaio separados adicionar 3 gotas de $M(NO_3)_2$ 0,2 M ($M^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}e Ba^{2+}), NH_4OH 6 M até o meio se tornar alcalino e 6 gotas de sulfato de amônio 2,5 M e aquecer em banho-maria. Observar os casos em que há formação de precipitado.

No caso de Ba^{2+} e Sr^{2+} deverá haver formação de precipitados, enquanto que Ca^{2+} não deverá precipitar neste meio[1].

SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO II

Misturar em um tubo de ensaio 5 gotas de cada solução de $M(NO_3)_2$ 0,2 M. ($M^{2+} = Mg^{2+}$, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). Adicionar a seguir, 5 gotas de ácido clorídrico 6 M e hidróxido de amônio às gotas com agitação, até o meio se tornar básico [2]. Aquecer a solução[3] em banho-maria e juntar cerca de 15 gotas de solução de carbonato de amônio 1,5 M. Agitar vigorosamente a solução para homogeneizar, aquecer o tubo

ferver[4] cerca de 5 minutos e centrifugar o precipitado. Testar se a precipitação foi quantitativa juntando algumas gotas de carbonato de amônio 1,5 M ao líquido sobrenadante. Se ainda houver precipitação, repetir esse procedimento até não haver mais precipitação pela adição de carbonato de amônio ao sobrenadante. Agitar para homogeneizar, centrifugar e separar por decantação.

O líquido sobrenadante deve conter íons de magnésio e sua presença deve ser confirmada pela reação com fosfato de sódio, com a consequente formação de um precipitado branco cristalino de $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$[5].

Lavar o precipitado, que deve conter os carbonatos de cálcio, estrôncio e bário, com água quente, centrifugar e desprezar o sobrenadante. Ao resíduo adicionar ácido acético 6 M às gotas até completa dissolução. A seguir, juntar 5 gotas de acetato de sódio 3 M e 10 gotas de dicromato de potássio 0,2 M e agitar a solução. Aquecer em banho-maria, centrifugar e verificar se a precipitação foi completa. Após a precipitação quantitativa, centrifugar e separar o sobrenadante por decantação. O precipitado amarelo formado deve ser o $BaCrO_4$, enquanto que o sobrenadante deve conter os íons Ca^{2+} e Sr^{2+}.

Lavar o precipitado várias vezes com água destilada[6], centrifugar e desprezar o sobrenadante. Dissolver o resíduo com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e confirmar a presença de Ba^{2+} pelo teste de chama, cuja coloração deverá ser verde-amarelada.

Ao líquido sobrenadante, adicionar 3 gotas de hidróxido de amônio 6 M, cerca de 10 gotas de sulfato de amônio 2,5 M, agitar e aquecer à ebulição. Centrifugar o precipitado e testar se a precipitação foi quantitativa, adicionando-se mais uma gota de sulfato de amônio 2,5 M ao sobrenadante. Se houver formação de mais precipitado, agitar, aquecer à ebulição e centrifugar.

O precipitado branco formado deve ser o sulfato de estrôncio e o sobrenadante deve conter os íons Ca^{2+}.

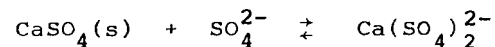
Lavar o precipitado diversas vezes com água quente, centrifugar e desprezar o sobrenadante. Dissolver o resíduo com gotas de ácido clorídrico concentrado e fazer o teste de chama[7], cuja coloração vermelho carmim confirma a presença de estrôncio.

Adicionar ao líquido sobrenadante 3 gotas de oxalato de amônio 0,25 M, agitar e deixar repousar cerca de 2 minutos. A formação de um precipitado branco de CaC_2O_4, confirma a presença de cálcio[8]. Centrifugar e desprezar o sobrenadante. Lavar o precipitado várias vezes com água destilada e desprezar a água de lavagem. Dissolver o resíduo com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e fazer o teste de chama, cuja coloração vermelho-tijolo, indica a presença de cálcio.

NOTAS

1) Sulfato de cálcio é solúvel em solução de sulfato de amônio concentrado e a quente. Isto é devido, talvez, à

formação de complexos de acordo com a equação:

$$CaSO_4(s) + SO_4^{2-} \rightleftarrows Ca(SO_4)_2^{2-}$$

2) A reação de HCl com NH_4OH resultará na formação de NH_4Cl que impede a precipitação dos íons Mg^{2+} como hidróxido ou carbonato básico.

3) Quantidades pequenas destes carbonatos precipitam lentamente, devido à tendência de formar soluções supersaturadas. Aquecimento e agitação ajudam a precipitação e favorece a formação de cristais grandes que são mais fáceis de centrifugar e separar por decantação.

4) Não se deve ferver para não decompor o reagente:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2\ NH_3 + CO_2 + H_2O$$

5) Os íons Mg^{2+} podem também ser detectados adicionando-se 1 gota de solução de p-nitrobenzenoazoresorcinol (magneson I) e hidróxido de sódio 6 M, gota à gota, até o meio se tornar básico. O aparecimento de um precipitado azul brilhante confirma a presença de íons magnésio.

6) Deve-se lavar várias vezes o precipitado com água destilada, para eliminar os íons sódio, cuja coloração à chama encobrirá qualquer cor produzida pelos outros íons. Mesmo lavando-se muitas vezes, sempre existirão traços de

sódio, o que prejudica a confirmação através do teste de chama, porém, o fato de haver precipitado nestas condições é suficiente para a identificação dos íons Ba^{2+}.

7) A cor vermelho-carmim do estrôncio é pronunciada, porém, não aparece imediatamente e não persiste por um longo tempo. Embora o $SrSO_4$ não seja muito solúvel em HCl concentrado, forma-se-á uma quantidade suficiente de cloreto de estrôncio para dar um bom teste.

8) O magnésio, se não foi bem separado no início, pode precipitar neste ponto como MgC_2O_4 e pode ser confundido com o CaC_2O_4.

RESUMO DAS REAÇÕES USADAS NAS SEPARAÇÕES

DE CÁTIONS DO GRUPO II

Reagente	Ba^{2+}	Sr^{2+}
Teste de Chama	amarelo-esverdeado	vermelho-carmim
NH_3	não ppt.	não ppt.
NaOH	$Ba(OH)_2$, ppt.bco só de sol. concentradas. Sol HAc sol. NH_4Cl	$Sr(OH)_2$, ppt.bco só de sol.concentradas.Sol. HAc, sol. NH_4Cl
$(NH_4)_2CO_3$	$BaCO_3$, ppt.bco, sol.HAc, ins. NH_4Cl	$SrCO_3$, ppt.bco, sol. HAc, ins. NH_4Cl
$(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4, ppt.bco, sol. HCl, sol. HAc	SrC_2O_4, ppt.,bco sol. HCl, ins. HAc
$(NH_4)_2SO_4$	$BaSO_4$, ppt.bco, ins. HCl sol. em H_2SO_4 conc.	$SrSO_4$, ppt.bco, ins. HCl, ins. NH_3 6 M
$K_2Cr_2O_7$, +HAC, +NaAc	$BaCrO_4$, ppt. amarelo	não ppt.

RESUMO DAS REAÇÕES USADAS NAS SEPARAÇÕES

DE CÁTIONS DO GRUPO II

Reagente	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Teste de Chama	vermelho-tijolo	não empresta coloração à chama
NH_3	não ppt.	$Mg(OH)_2$, ppt.bco, sol. HAc e sol. NH_4Cl.
NaOH	$Ca(OH)_2$, ppt.bco, só de sol. concentradas, sol. HAc, sol. NH_4Cl	$Mg(OH)_2$, ppt.bco sol. HAc, sol. NH_4Cl
$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$, ppt.bco, sol. HAc, ins. NH_4Cl	$MgCO_3.Mg(OH)_2$, ppt. bco, sol.HAc, sol. NH_4Cl
$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4, ppt. bco, sol. HCl, ins. HAc	$Mg_2C_2O_4$, só ppt. sol. concentradas
$(NH_4)_2SO_4$	$CaSO_4$, ppt.bco, sol. sol. HCl, ins. HAc, sol. NH_3 6 M	não ppt.
$K_2Cr_2O_7$, +HAc, +NaAc	não ppt.	não ppt.

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}

Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

HCl 6M

NH_4OH + $(NH_4)_2CO_3$ 1,5 M

Mg^{2+}

HCl 6

Na_2HPO_4 2M

NH_4OH 6M

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$

HAc 6M

Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

NaAc 3M

$K_2Cr_2O_7$ 0,2M

Sr^{2+}, Ca^{2+}

NH_4OH 6 M

$(NH_4)_2SO_4$ 2,5 M

$BaCrO_4$

Teste de Chama

$SrSO_4$

Teste de Chama

Ca^{2+}

$(NH_4)_2C_2O_4$ 0,25 M

CaC_2O_4

Teste de Chama

CAPÍTULO VI

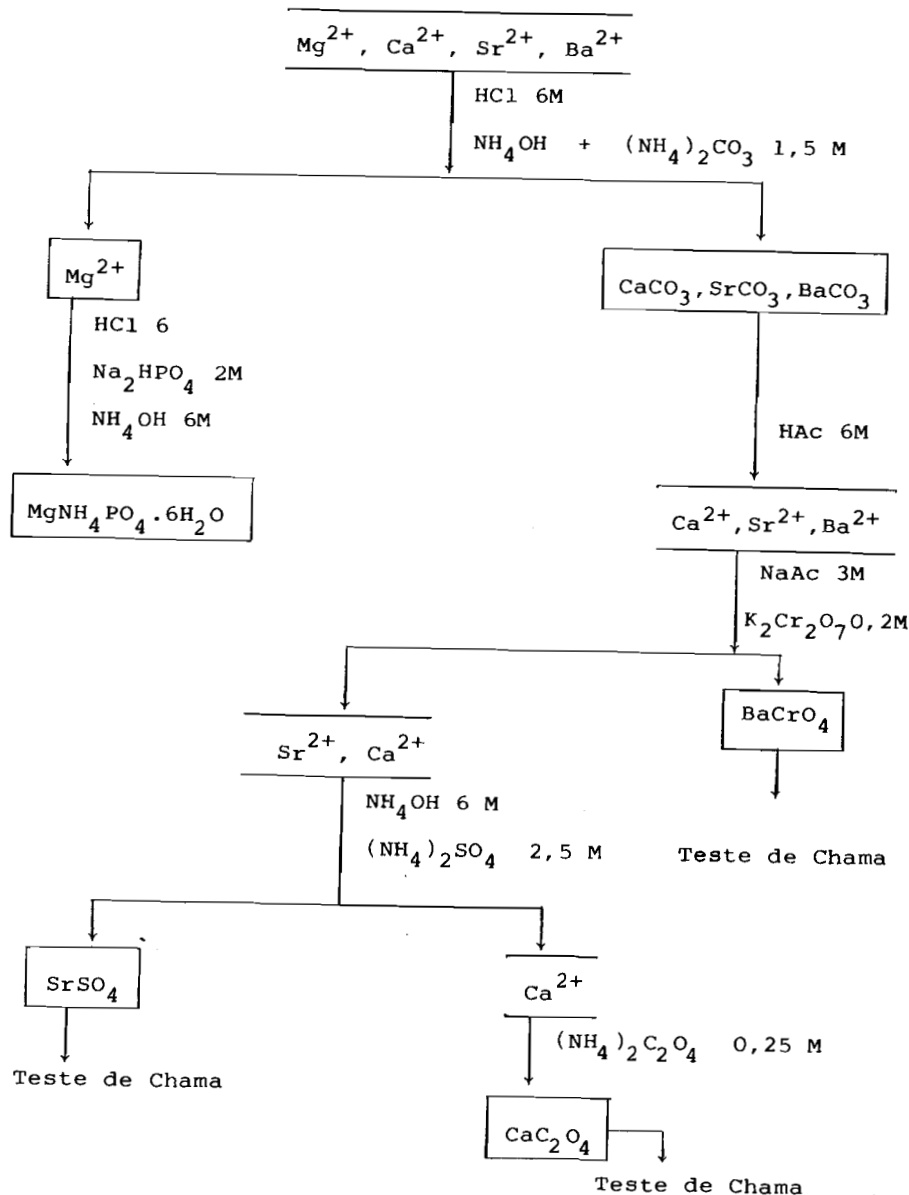
CÁTIONS DO GRUPO III: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} e Mn^{2+}

O grupo III, também chamado de grupo do sulfeto de amônio, compõem-se de íons de sete metais que são precipitados como hidróxidos ou sulfetos numa solução tamponada com NH_4OH/NH_4Cl, contendo $(NH_4)_2S$.

Cinco desses elementos, crômio, manganês, ferro, cobalto e níquel são elementos de transição e por esta razão pode-se esperar que suas propriedades sejam aquelas de elementos que têm uma camada interna de elétrons incompleta, isto é, valência variável, íons coloridos e uma forte tendência para formar íons complexos.

O zinco e o alumínio não são metais de transição, mas o íon Al^{3+} tem muitas propriedades semelhantes às dos íons Cr^{3+} e Fe^{3+}, o que pode ser explicado pelo fato destes íons terem a mesma carga e raios aproximadamente iguais. Os hidróxidos de zinco, crômio e alumínio são anfóteros.

O reagente precipitante para o grupo III é o íon sulfeto. O grupo é precipitado adicionando-se uma solução de $(NH_4)_2S$, à uma solução tamponada com NH_4OH/NH_4Cl contendo os íons desse grupo.

Para assegurar uma separação adequada dos cátions do grupo III, quando se faz a análise de uma amostra desconhecida, deve-se evitar a precipitação de cátions do grupo II (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} e Sr^{2+}). Destes íons, somente o Mg^{2+}

pode precipitar como hidróxido em presença de NH_4OH, mas o NH_4Cl impede essa precipitação: a alta concentração de íons NH_4^+, devido ao efeito de íon comum, reduz a concentração de íons OH^- de tal modo que o K_{so} do $Mg(OH)_2$ não seja atingido.

PROPRIEDADES DOS CÁTIONS DO GRUPO III

Cobalto: O cobalto forma compostos no estado de oxidação +2 (cobaltoso) e +3(cobáltico). No estado +2 ele forma sais simples estáveis e no estado +3 forma sais complexos estáveis. Seus sais são coloridos, sendo que os cobaltosos são de cor avermelhado ou azul, dependendo do grau de hidratação ou de outros fatores. Os íons complexos cobálticos apresentam uma grande variedade de cor.

Níquel: O níquel forma compostos em diversos estados de oxidação, mas os seus compostos mais comuns ocorrem no estado +2(niqueloso). Os sais hidratados de níquel são de cor verde.

Ferro: O ferro forma compostos em dois estados de oxidação comuns, +2(ferroso) e +3(férrico). O íon Fe^{2+}, em solução, tende a oxidar-se à Fe^{3+}, na presença de oxigênio do ar. Os sais de ferro são coloridos, sendo que muitos sais ferrosos são esverdeados e muitos sais férrico são marrom-amarelados.

Manganês: O manganês forma compostos nos estados de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7, sendo mais comuns os estados +2, +4 e +7. Os compostos de manganês no estado +7 (permanganatos) são fortes agentes oxidantes e coloridos. Os compostos de manganês no estado +2(manganosos) são agentes redutores.

Crômio: O crômio forma compostos nos estados de oxidação +2, +3 e +6; os estados +3 e +6 são os mais importantes. Compostos de crômio +6 (cromatos e dicromatos), são fortes agentes oxidantes. O hidróxido de crômio +3(hidróxido crômico) é anfótero. Os compostos de crômio +2(compostos cromosos) são fortes agentes redutores. Todos os sais de crômio são coloridos.

Alumínio: O alumínio forma compostos somente no estado de oxidação +3. Seu hidróxido é anfótero, sendo uma substância gelatinosa de cor branca possuidora de um grande poder de adsorção. Soluções contendo o íon Al^{3+} são incolores.

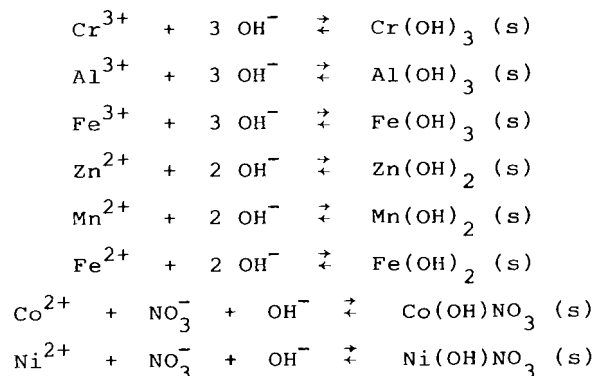
Zinco: O zinco forma compostos somente no estado de oxidação +2. Seu hidróxido, como os de Cr^{3+}, e Al^{3+}, é anfótero. O zinco, como o cádmio, pertence ao grupo 2B da tabela periódica, e forma com amônia o íon complexo $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

REAÇÕES DE SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO III

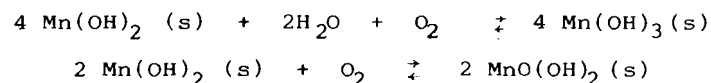
Muitos dos íons do grupo III formam compostos coloridos, e esta propriedade é empregada em suas identificações. Os íons Al^{3+}, Cr^{3+} e Fe^{3+} são precipitados como hidróxidos, enquanto que os demais são precipitados como sulfetos. Os íons Al^{3+}, Cr^{3+} e Zn^{2+} são separados de outros íons usando-se as propriedades anfóteras de seus hidróxidos. Os testes a seguir mostrarão como esses íons podem ser separados e identificados.

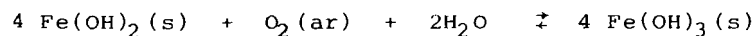
a) Reação com NaOH

a.1. Colocar em tubos de ensaio duas gotas de $M(NO_3)_2$, ($M^{2+} = Zn^{2+}$, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}) ou $M(NO_3)_2$, ($M^{3+} = Fe^{3+}$, Cr^{3+}, Al^{3+}) 0,2 M, cinco gotas de NaOH 4 M. Observar e anotar as cores dos precipitados formados.

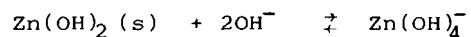
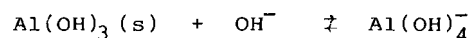
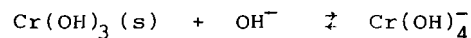
$$Cr^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_3\,(s)$$
$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3\,(s)$$
$$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3\,(s)$$
$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2\,(s)$$
$$Mn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_2\,(s)$$
$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2\,(s)$$
$$Co^{2+} + NO_3^- + OH^- \rightleftarrows Co(OH)NO_3\,(s)$$
$$Ni^{2+} + NO_3^- + OH^- \rightleftarrows Ni(OH)NO_3\,(s)$$

Nos casos de Co^{2+} e Ni^{2+} há inicialmente a formação de sais básicos. O íon Co^{2+} é precipitado como um sal básico de cor azul que sob aquecimento em excesso de hidróxido é convertido à $Co(OH)_2$, de cor rosa. Por sua vez, o $Co(OH)_3$ exposto ao ar se oxida lentamente à $Co(OH)_3$ de cor marrom escura, havendo então nova mudança de cor. Quanto ao Ni^{2+}, em soluções fortemente alcalinas forma um precipitado gelatinoso de $Ni(OH)_2$ de cor verde, que não se oxida em presença de ar.

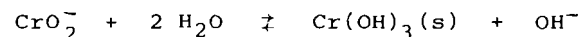
Nos casos de Fe^{2+} e Mn^{2+} também ocorre mudança de cor com o tempo, devido a oxidação à $Fe(OH)_3$ e $MnO(OH)_2$ (ou $MnO_2.H_2O$):

$$4\,Mn(OH)_2\,(s) + 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4\,Mn(OH)_3(s)$$
$$2\,Mn(OH)_2\,(s) + O_2 \rightleftarrows 2\,MnO(OH)_2\,(s)$$

O $Mn(OH)_2$ de cor branca passa a $Mn(OH)_3$ de cor marrom. O comportamento do Fe(II) na presença de OH^- é complicado pelo fato do Fe(II) ser facilmente oxidado pelo oxigênio do ar à Fe(III). O precipitado de $Fe(OH)_2$ é branco, porém o resultado que se obtém na prática é um precipitado verde, provavelmente $Fe(OH)_2.Fe(OH)_3$, que se forma quando o NaOH ou NH_4OH é adicionado à uma solução contendo íons de Fe^{2+}. Este precipitado verde escurece gradualmente à medida que mais $Fe(OH)_2$ é oxidado a $Fe(OH)_3$.

$$4\,Fe(OH)_2(s) + O_2(ar) + 2H_2O \rightleftarrows 4\,Fe(OH)_3(s)$$

O hidróxido de Fe^{3+} é de cor marrom avermelhado, o de Cr^{3+} é de cor verde acinzentado, e os hidróxidos de Zn^{2+} e Al^{3+} são de cor branca.

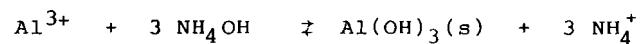
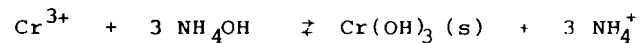
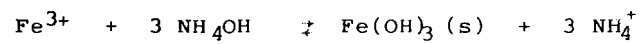
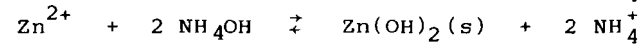
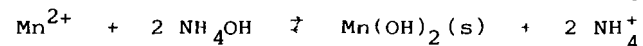
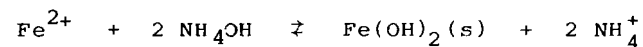
a.2. Continuar adicionando NaOH aos precipitados formados e observar os casos em que há dissolução dos mesmos, na presença de excesso de reagente.

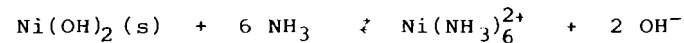
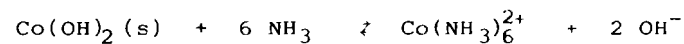
$$Cr(OH)_3(s) + OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_4^-$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$$
$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^-$$

No caso do Cr^{3+}, o $Cr(OH)_3$ formado passa a cromito, $Cr(OH)_4^-$ (ou CrO_2^-). Aquecer a solução e observar a precipitação do $Cr(OH)_3$, verde acinzentado.

$$CrO_2^- + 2\ H_2O \rightleftarrows Cr(OH)_3(s) + OH^-$$

Recomenda-se utilizar frascos de polietileno para guardar a solução de NaOH. Se se utilizar frascos de vidro, a ação do NaOH sobre o vidro poderá produzir silicatos, o que conduziria à conclusões errôneas no teste do Al^{3+}.

b) Reação com NH_4OH

b.1. Colocar em tubos de ensaio duas gotas de $M(NO_3)_2$, ($M^{2+} = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) ou $M(NO_3)_3$ ($M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$) 0,2 M. Juntar cinco gotas de NH_4OH 15 M. Observar a coloração dos precipitados formados:

$$Fe^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftarrows Fe(OH)_2(s) + 2\ NH_4^+$$
$$Mn^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2(s) + 2\ NH_4^+$$
$$Zn^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftarrows Zn(OH)_2(s) + 2\ NH_4^+$$
$$Ni^{2+} + NH_4OH + NO_3^- \rightleftarrows Ni(OH)NO_3(s) + NH_4^+$$
$$Co^{2+} + NH_4OH + NO_3^- \rightleftarrows Co(OH)NO_3(s) + NH_4^+$$
$$Fe^{3+} + 3\ NH_4OH \rightleftarrows Fe(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+$$
$$Cr^{3+} + 3\ NH_4OH \rightleftarrows Cr(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+$$
$$Al^{3+} + 3\ NH_4OH \rightleftarrows Al(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+$$

b.2. Continuar adicionando NH_4OH e observar os casos em que há dissolução dos precipitados, no excesso deste reagente:

$$Zn(OH)_2(s) + 4\ NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^-$$
$$Co(OH)_2(s) + 6\ NH_3 \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{2+} + 2\ OH^-$$
$$Ni(OH)_2(s) + 6\ NH_3 \rightleftarrows Ni(NH_3)_6^{2+} + 2\ OH^-$$
$$Cr(OH)_3(s) + 6\ NH_3 \rightleftarrows Cr(NH_3)_6^{3+} + 3\ OH^-$$

No caso do Cr^{3+}, o precipitado de $Cr(OH)_3$ formado é parcialmente solúvel no excesso de NH_4OH dando uma solução violeta ou rosada, devido à formação de amim-complexos de crômio.

c) Reação com NH_4OH em presença de NH_4Cl

Colocar em tubos de ensaio duas gotas de $M(NO_3)_2$ e $M(NO_3)_3$ 0,2 M, cinco gotas de NH_4Cl e adicionar NH_4OH 6 M às gotas até o meio se tornar alcalino. Observar os casos em que ocorre a formação de precipitados.

Nessas condições deverão precipitar apenas os cátions Fe^{3+}, Al^{3+} e Cr^{3+}. Comparar estes resultados com os obtidos nessas mesmas condições para os íons Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+} e Sr^{2+}.

Os resultados obtidos nas reações dos cátions do grupo III e do grupo II com NH_4OH em presença de NH_4Cl, são decorrentes dos diferentes valores do produto de solubilidade dos hidróxidos formados, (considerar o efeito do íon comum NH_4^+). No procedimento de separação, este fato será usado para separar Al^{3+}, Cr^{3+} e Fe^{2+} de Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} e cátions do grupo II, se estiverem presentes.

d) Reação com Sulfeto de Amônio

d.1. Esta reação é feita em meio amoniacal e em presença de NH_4Cl. Colocar em tubos de ensaio duas gotas de $M(NO_3)_2$ ($M^{2+} = Fe^{2+}$, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}) e $M(NO_3)_3$ ($M^{3+} = Fe^{3+}$, Cr^{3+}, Al^{3+}) 0,2 M, cinco gotas de NH_4Cl 4 M e adicionar NH_4OH 6 M às gotas até o meio ficar ligeiramente alcalino e juntar uma gota em excesso. Adicionar diversas gotas da solução de $(NH_4)_2S$ e aquecer até ebulição.

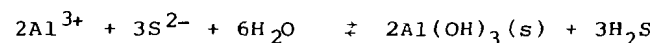
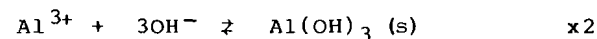
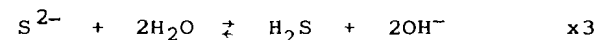
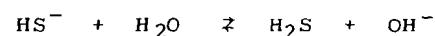
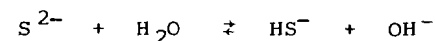
Centrifugar os precipitados formados, e verificar se a precipitação foi quantitativa adicionando uma ou duas gotas da solução de $(NH_4)_2S$ ao sobrenadante.

Fazer uma comparação com os cátions do grupo II, colocando-se num único tubo de ensaio uma mistura de nitrato de Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e procedendo-se da mesma maneira. Anotar o resultado.

Nos casos de Al^{3+} e Cr^{3+}, precipitam $Al(OH)_3$ e $Cr(OH)_3$ e não Al_2S_3 e Cr_2S_3 como se esperaria. A explicação deste fato é simples. O $(NH_4)_2S$ hidroliza-se fortemente em meio aquoso formando S^{2-}, HS^- e OH^-. A solução contém uma concentração de OH^- suficientemente grande para exceder o produto de solubilidade do $Al(OH)_3$ e $Cr(OH)_3$ que então precipitam. As equações que representam estes fatos no caso do alumínio são:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$
$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$$

$$S^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2S + 2OH^- \quad \times 3$$
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3\,(s) \quad \times 2$$

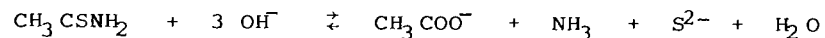
$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3(s) + 3H_2S$$

O processo para o $Cr(OH)_3$ é idêntico.

Quanto à cor, os sulfetos FeS, Fe_2S_3, CoS e NiS são de cor negra, o MnS é de cor rosa e o ZnS é de cor branca.

As reações para os cátions destes grupos obtidas

pelo reagente $(NH_4)_2S$ na presença de NH_3/NH_4Cl podem também ser obtidas substituindo-se o $(NH_4)_2S$ pela tioacetamida

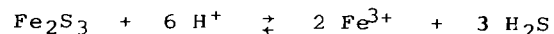
A tioacetamida produz íons S^{2-} em meio alcalino de acordo com a equação:

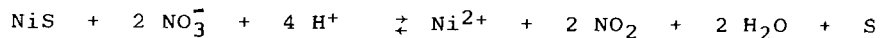
$$CH_3CSNH_2 + 3\ OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_3 + S^{2-} + H_2O$$

d.2. Tratar os precipitados dos sulfetos obtidos em d.1. com 1,5 ml de HCl 1 M, (diluir 1 ml de HCl 6 M com 5 ml de água). Agitar cerca de dois ou três minutos e observar os casos em que há dissolução do precipitado,

$$ZnS(s) + 2\ H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + H_2S$$

$$MnS(s) + 2\ H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + H_2S$$

$$Fe_2S_3 + 6\ H^+ \rightleftarrows 2\ Fe^{3+} + 3\ H_2S$$

$$FeS(s) + 2\ H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2S$$

Os sulfetos de NiS e CoS, são insolúveis em HCl, porém dissolvem-se em HNO_3 concentrado a quente.

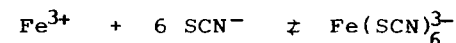
$$NiS + 2\ NO_3^- + 4\ H^+ \rightleftarrows Ni^{2+} + 2\ NO_2 + 2\ H_2O + S$$

O processo para o CoS é idêntico.

REAÇÕES DE IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO III

a. FERRO(II) e FERRO(III)

a.1. Tiocianato de Amônio

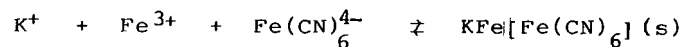
Colocar em um tubo de ensaio 2 gotas de $Fe(NO_3)_3$ 0,2 M, 6 gotas de HCl 6 M e 5 gotas de solução de NH_4SCN 1 M. Observar a forte coloração vermelha que se desenvolve:

$$Fe^{3+} + 6\ SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_6^{3-}$$

Traços de ferro podem ser introduzidos como impurezas durante a preparação dos compostos usados na análise (tanto na amostra desconhecida quanto nos próprios reagentes). Por isso, o estudante deve saber distinguir entre um teste que dá uma coloração fraca indicando traços de ferro e um teste positivo dando uma coloração forte.

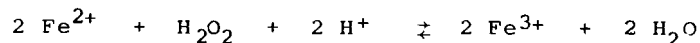
Essa reação é um teste altamente sensível para indicar a presença de Fe^{3+}, e outros cátions, incluindo Fe^{2+}, não interferem. O teste é feito usualmente em meio ligeiramente ácido, onde a hidrólise de Fe^{3+} é minimizada. Para usar esta reação para identificar o Fe^{2+}, basta oxidá-lo a Fe^{3+} pela adição de água oxigenada.

a.2. Outras Reações

Pode-se empregar também ferrocianeto de potássio para a identificação de Fe^{3+}. Essa reação produzirá um precipitado de cor azul escuro (azul da Prússia).

$$K^+ + Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows KFe[Fe(CN)_6](s)$$

O íon Fe^{2+} sob estas condições forma um precipitado branco, que exposto ao ar se converterá lentamente no composto azul.

O íon Fe^{2+}, conforme já foi comentado, é facilmente oxidado a Fe^{3+} pelo ar; quando for desejável oxidá-lo rapidamente a Fe^{3+} pode-se usar para esse fim H_2O_2 em meio ácido:

$$2\ Fe^{2+} + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightleftarrows 2\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

Por outro lado, os reagentes H_2S, $SnCl_2$ e KI podem reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} em meio ácido, como por exemplo:

$$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightleftarrows 2\ Fe^{2+} + I_2$$

b. ALUMÍNIO, Al^{3+}

A presença de Al^{3+} pode ser confirmada somente pela formação do precipitado gelatinoso, $Al(OH)_3$, solúvel em ex-

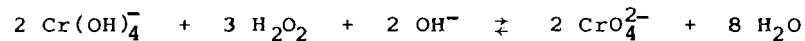
cesso de NaOH, que se reprecipita com adição lenta de HCl ou HNO_3.

Pelo fato do $Al(OH)_3$ ser um precipitado gelatinoso, finamente dividido, sua presença quando suspenso em solução não é fácil de detetar. Centrifugando-se porém, ele irá aparecer no fundo do tubo de ensaio como um precipitado esbranquiçado, opaco e com aspecto de "geléia".

c. CRÔMIO, Cr^{3+}

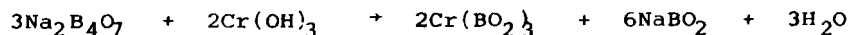
c.1. Reação com H_2O_2/NaOH a quente

Colocar em tubo de ensaio duas gotas de $Cr(NO_3)_2$ 0,2 M, cinco gotas de água e adicionar NaOH 4 M até dissolução do precipitado formado, com a subsequente formação de $Cr(OH)_4^-$, Adicionar a seguir dez gotas de H_2O_2 3%. Aquecer à ebulição por aproximadamente dois minutos, até cessar o desprendimento de oxigênio. A solução se torna amarela devido à formação de CrO_4^{2-}.

$$2\ Cr(OH)_4^- + 3\ H_2O_2 + 2\ OH^- \rightleftarrows 2\ CrO_4^{2-} + 8\ H_2O$$

c.2. Teste por Via-Seca (Formação da Pérola de Bórax)

É descrito aqui o procedimento básico para a realização deste teste que será usado para outros íons deste grupo.

No procedimento prático é preparado um precipitado de $Cr(OH)_3$ por um dos métodos já descritos. Centrifugar e decantar o sobrenadante. Usar o mesmo fio de níquel-cromo empregado nos testes de chama. Aquecer a ponta do fio ao rubro e tocar em uma pequena quantidade de bórax sólido, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, contido em um vidro de relógio. Aquecer o fio com os cristais que ficaram aderidos, mantendo na chama do bico de Bunsen até a massa parar de espumar. Retirar da chama e deixar o fio, contendo a pérola na ponta, esfriar. A seguir, tomar um pouco do precipitado de $Cr(OH)_3$ diretamente com a pérola e aquecer novamente na chama. Deixar fundir e depois retirar da chama e esfriar. Na presença do crômio a pérola assume cor verde esmeralda devido à formação do metaborato de crômio, tanto na parte oxidante quanto na redutora da chama.

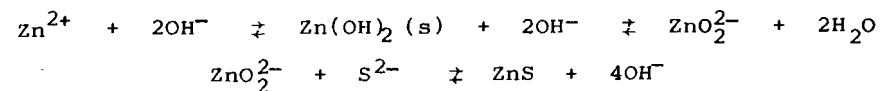
$$3Na_2B_4O_7 + 2Cr(OH)_3 \rightarrow 2Cr(BO_2)_3 + 6NaBO_2 + 3H_2O$$

Depois do teste a pérola é facilmente removida do fio aquecendo-a ao rubro novamente e batendo a barra de vidro cuidadosamente com o dedo para ela se soltar.

d. ZINCO, Zn^{2+}

d.1. Precipitação com H_2S

Colocar num tubo de ensaio 2 gotas de $Zn(NO_3)_2$ 0,2

M, cinco gotas de água e adicionar NaOH 4 M até dissolver o precipitado formado e borbulhar H_2S na solução. Deverá haver formação de um precipitado branco de ZnS:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$
$$ZnO_2^{2-} + S^{2-} \rightleftarrows ZnS + 4OH^-$$

Se os íons Zn^{2+} estiverem presentes, o precipitado branco de ZnS geralmente se forma dentro de dois a três minutos após colocar o tubo de ensaio em banho-maria. Uma ligeira turvação pode ser devido ao enxofre.

Nesse caso, para confirmar o teste, centrifugar e decantar o líquido sobrenadante. Suspender o resíduo em 1 ml de água e adicionar 1 gota de HCl concentrado; o ZnS dissolve, mas o enxofre não. Se o precipitado parece dissolver-se parcialmente, remover o resíduo por centrifugação ou filtração, alcalinizar a solução com NaOH e passar H_2S na solução à quente. Qualquer precipitado branco que se forme é ZnS.

d.2. Teste do Verde de Rinmam

Dissolver o ZnS em HNO_3 diluído, adicionar 2 gotas de $Co(NO_3)_2$ 0,2 M e agitar a solução. Enrolar algumas fibras de amianto comercial em um fio de platina e mergulhar na solução acima. A seguir, aquecer as fibras de amianto cuidadosamente em uma chama oxidante, retirando a intervalos frequentes até notar que a reação esteja completa.

Uma cor verde nas fibras de amianto indica a pre-

sença de Zn^{2+}. A cor verde aparece primeiro na orla externa das fibras de amianto. Este teste é muito sensível, mas pode falhar se uma solução muito concentrada de $Co(NO_3)_2$ for usada, ou se a mistura não for adequadamente aquecida.

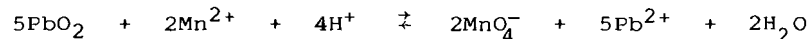
d.3. Reação com Ferrocianeto de Potássio

A reação de Zn^{2+} com solução de $K_4[Fe(CN)]_6$ produz um precipitado branco-acinzentado, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, mas se traço de ferro estiver presente, uma cor azul será observada.

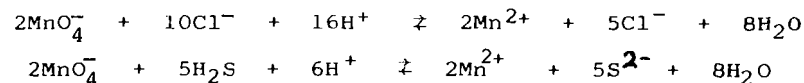
e. MANGANÊS, Mn(II)

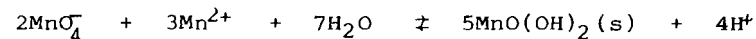
e.1. Oxidação a Permanganato com PbO_2/HNO_3

Colocar num tubo de ensaio 1 gota da solução de $Mn(NO_3)_2$ 0,2 M, cerca de 10 gotas de HNO_3 6 M e uma pequena quantidade (ponta de espátula) de PbO_2. Aquecer à ebulição e deixar decantar. Deve-se observar uma coloração violeta no líquido sobrenadante.

$$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightleftarrows 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Agentes redutores, tais como cloretos e sulfetos, interferem neste teste, porque reduzem o MnO_4^- violeta para Mn^{2+} incolor.

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5Cl^- + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5S^{2-} + 8H_2O$$

Essa reação também poderá dar resultados negativos se houver um excesso de íons Mn^{2+} na solução, pois podem reduzir o MnO_4^- a $MnO(OH)_2$:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O \rightleftarrows 5MnO(OH)_2(s) + 4H^+$$

Neste caso, antes de fazer o teste, diluir a solução com água destilada.

Nesse teste, também deve-se tomar cuidado para não confundir uma cor rosada com a cor do MnO_4^-, que poderá ocorrer se íons de Co^{2+} estiverem presentes.

e.2. Precipitação de $MnO(OH)_2$

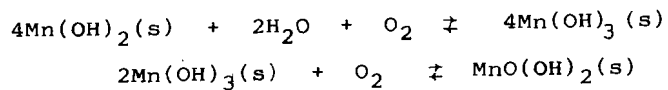
Neutralizar uma solução de cloreto manganoso com NaOH 6 M, se necessário, e adicionar mais 6 a 8 gotas de NaOH, formando-se então $Mn(OH)_2$, de cor branca:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_2(s)$$

Esfriar a solução e adicionar algumas gotas de H_2O_2, pouco a pouco, seguido de agitação. Aquecer cerca de 2 a 3 minutos depois que a evolução do oxigênio cessar.

Centrifugar e lavar o precipitado, que passou de cor inicialmente branca à marrom, com água destilada quente

até que o teste para Cl^- com Ag^+ dê negativo, em meio de HNO_3. A mudança de $Mn(OH)_2$ para $MnO(OH)_2$ pode ser representada por:

$$4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4Mn(OH)_3(s)$$
$$2Mn(OH)_3(s) + O_2 \rightleftarrows MnO(OH)_2(s)$$

Como nestas condições experimentais Mn^{2+} forma um composto insolúvel e Zn^{2+} permanece em solução, podemos também empregar essa reação como um método de separação entre esses dois íons.

e.3. Teste por Via-Seca - Formação da Pérola de Bórax

A pérola produzida neste teste, na chama oxidante, é de cor violeta quando quente e de cor vermelha quando fria. Se há quantidades grandes de manganês na pérola ela torna-se cinza e é difícil distinguir da pérola de níquel.

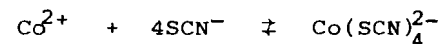
f. COBALTO, Co^{2+}

f.1. Reação com Tiocianato de Amônio

Colocar em um tubo de ensaio duas gotas de $Co(NO_3)_2$ 0,2 M, algumas gotas de ácido acético 2 M, algumas gotas de NH_4SCN e dez gotas de acetona. Observe a coloração azul da solução devido à formação de $Co(SCN)_4^{2-}$.

O teste é realizado em presença de acetona, pois o complexo formado é instável em meio aquoso. Como o reagente NH_4SCN é o mesmo usado no teste de ferro (III), íons de Fe^{3+} que eventualmente poderiam estar presentes devem ser mascarados com fluoreto, formando um complexo incolor e estável, FeF_6^{3+}, que não interfere com o teste para o cobalto (II).

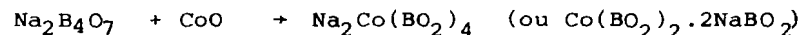
A reação do Co^{2+} com SCN^- é incompleta, devido a pouca estabilidade do íon complexo formado:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows Co(SCN)_4^{2-}$$

É necessário adicionar SCN^- em excesso para que o teste dê bons resultados.

f.2. Teste por Via-Seca (Formação da Pérola de Bórax)

O procedimento prático a seguir é análogo ao descrito para o crômio.

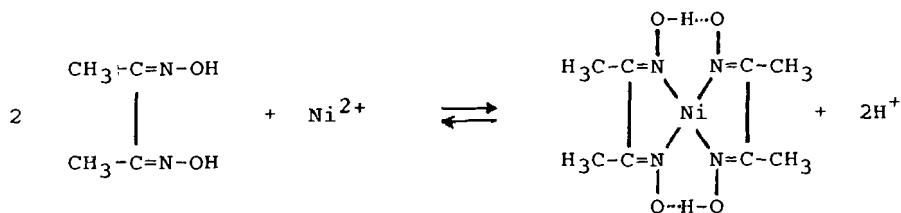
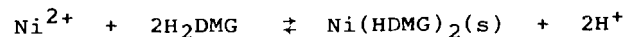
Os compostos de cobalto [usar $Co(OH)_2$] formam pérolas azuis com Bórax. Aqui, quantidades grandes de níquel, que dá uma cor marrom, interfere. A cor se produz tanto na chama oxidante quanto na redutora.

$$Na_2B_4O_7 + CoO \rightarrow Na_2Co(BO_2)_4 \quad (ou\ Co(BO_2)_2 . 2NaBO_2)$$

g. NÍQUEL, Ni^{2+}

g.1. Reação com dimetilglioxima

Colocar em um tubo de ensaio duas gotas de $Ni(NO_3)_2$ 0,2 M, cinco gotas de água destilada, algumas gotas de solução de dimetilglioxima 0,1 M e gotas de NH_4OH 6 M até o meio ficar alcalino. Deve-se observar a formação de um precipitado vermelho de dimetilglioximato de níquel:

$$Ni^{2+} + 2H_2DMG \rightleftharpoons Ni(HDMG)_2(s) + 2H^+$$

$$2\ \begin{matrix} CH_3-C=N-OH \\ | \\ CH_3-C=N-OH \end{matrix} + Ni^{2+} \rightleftharpoons \begin{matrix} & O-H\cdots O & \\ H_3C-C=N & & N=C-CH_3 \\ & Ni & \\ H_3C-C=N & & N=C-CH_3 \\ & O\cdots H-O & \end{matrix} + 2H^+$$

A reação deve ser feita em meio ligeiramente amoniacal porque o complexo se decompõe em meio ácido, porém, deve-se evitar um excesso de NH_4OH devido à formação de $Ni(NH_3)_6^{2+}$.

Deve-se tomar cuidado com interferências neste teste. O Fe^{2+} forma um complexo solúvel vermelho semelhante ao complexo de Ni^{2+} com dimetilglioxima. O Fe^{3+} não reage com a dimetilglioxima, mas devido à presença do NH_4OH, há a formação de $Fe(OH)_3$. O Co^{2+} também forma um complexo solúvel de cor castanho-amarelada, com a dimetilglioxima.

g.2. Formação da Pérola de Bórax

Mediante procedimento análogo ao crômio, desenvolve-se aqui uma pérola de cor marrom devido à formação do metaborato de níquel, $Ni(BO_2)_2$, na chama oxidante e de cor cinza na chama redutora devido à formação de níquel metálico.

SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO III

Na separação dos cátions deste grupo, pode-se empregar a reação com NH_4OH em presença de NH_4Cl. Nessas condições, precipitam $Fe(OH)_3$ (2), $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ e também pode precipitar parcialmente $Mn(OH)_2$ (3), sendo conveniente investigá-lo nessa etapa. Uma vez precipitados como hidróxidos, pode-se separar esses cátions e identificá-los baseando-se *nas suas propriedades estudadas anteriormente*.

No sobrenadante, que deverá conter os demais cátions desse grupo e eventualmente dos grupos II e I, quando se adiciona $(NH_4)_2S$ em presença de NH_4OH e NH_4Cl ocorre a precipitação de CoS, NiS, ZnS e MnS. Os cátions dos grupos II e I não deverão precipitar nessas condições. (Nota 1).

Procedimento para a Separação e Identificação do Grupo III

Colocar em um tubo de ensaio cerca de 5 gotas de cada uma das soluções 0,2 M de nitratos ou cloretos de cátions desse grupo, adicionar 10 gotas de HCl 6 M e em seguida NH_3 6 M gota a gota e com agitação, até o meio ficar básico (verifique com papel tornassol). Colocar duas gotas de NH_3 6 M em excesso. Aquecer com cuidado durante 1 minuto, centrifugar e retirar o sobrenadante rapidamente, colocando-o em outro tubo de ensaio. Lavar o precipitado duas vezes com NH_4Cl 2 M (se não tiver solução de NH_4Cl 2 M, prepará-la por diluição de outra mais concentrada). Será chamado o precipitado assim conseguido, de Precipitado I e ao líquido sobrenadante, de Sobrenadante I.

O precipitado I pode conter $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ e $Mn(OH)_3$ (3), e o sobrenadante I Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} e cátions dos grupos I e II.

Precipitado I:

Adicionar a esse precipitado 1 ml de NaOH 4 M e 1 ml de H_2O_2 3%, agitar bem e aquecer em banho-maria cerca de 5 minutos até cessar o desprendimento de O_2. Centrifugar e transferir o líquido sobrenadante a outro tubo de ensaio. O precipitado deve ter $Fe(OH)_3$ e pode ter MnO(OH) e o líquido sobrenadante deve ter CrO_4^{2-} e $Al(OH)_4^-$. Crômio e Alumínio podem agora ser identificados no líquido sobrenadante onde

uma cor amarela da solução serve para identificar a presença de crômio. Para a identificação de Al^{3+}, adicionar HCl 6 M à solução até o meio ficar ácido (use papel tornassol), em seguida adicionar algumas gotas de NH_3 6 M até o meio ficar alcalino, agitar bem e aqueçer com cuidado. A formação de um precipitado branco gelatinoso indica a presença de Al^{3+}.

Para identificar Fe^{3+} e Mn^{2+}, lavar o precipitado duas vezes com água destilada quente e desprezar o sobrenadante. Dividir o precipitado em duas porções, e a uma delas adicionar cerca de 3 gotas de HCl 6 M e juntar 2 gotas de solução NH_4SCN 1 M. O aparecimento de uma cor vermelha devido ao complexo $Fe(SCN)_6^{3-}$ (Nota 4), indica a presença de ferro. À outra porção do precipitado, adicionar HNO_3 6 M até dissolvê-lo e em seguida PbO_2 sólido. Agitar e aquecer cuidadosamente durante 1-2 minutos, diluir com água e deixar em repouso. O aparecimento de uma cor violeta na solução devido ao MnO_4^- indica a presença de Mn^{2+} (Nota 5).

Sobrenadante I:

Aquecer cuidadosamente a solução referente ao sobrenadante, e adicionar diversas gotas de uma solução $(NH_4)_2S$ com agitação, e aqueçer novamente em banho-maria durante 10 minutos. Centrifugar e adicionar ao líquido sobrenadante 1-2 gotas de solução $(NH_4)_2S$ para verificar se a precipitação foi quantitativa. Se a análise envolve a presença de cátions dos grupos I e II, transferir o liquido sobrenadante para outro tubo, em caso contrário o líquido sobrenadante

pode ser desprezado. Lavar o precipitado duas vezes com solução de NH_4Cl 2 M. O precipitado que deve conter CoS, NiS, MnS e ZnS, será chamado de precipitado II.

Precipitado II:

Adicionar 1 ml de HCl 1M ao precipitado II, agitar bem e deixar em repouso 5 minutos. Centrifugar e transferir o líquido sobrenadante para outro tubo. O precipitado será chamado de precipitado III e deve conter NiS e CoS, e o líquido sobrenadante será chamado de sobrenadante II e deve conter Zn^{2+} e Mn^{2+}.

Precipitado III:

Transferir o precipitado para uma cápsula, juntar algumas gotas de HNO_3 16 M e aquecer em banho-maria até a dissolução do precipitado. Dividir a solução em duas partes. Numa delas adicionar com agitação NH_3 6 M até o meio ficar básico, e em seguida adicionar algumas gotas de solução de dimetilglioxima. A formação de um precipitado vermelho indica a presença de Ni^{2+}. À outra parte da solução, adicionar 5 gotas de solução de NH_4SCN 1 M e 10 gotas de acetona. O aparecimento de uma coloração azul indica a presença de Co^{2+}.

Sobrenadante II:

Aquecer o líquido correspondente ao sobrenadante II em uma cápsula para eliminar H_2S. A seguir resfriar e adicionar cerca de 1 ml de NaOH 4 M (deve haver excesso de NaOH). Centrifugar e transferir o líquido sobrenadante a outro tubo de ensaio. O precipitado deve conter $Mn(OH)_2$ e o líquido sobrenadante deve conter Zn^{2+}. Dissolver o precipitado adicionando gotas de HNO_3 6 M, e adicionar PbO_2 sólido, aquecer cuidadosamente durante 1-2 minutos, diluir com água destilada e deixar em repouso. O aparecimento de uma cor violeta na solução indica a presença de Mn^{2+} (Nota 5). Ao líquido sobrenadante, passar uma corrente de H_2S durante 1 minuto. A formação de um precipitado branco (ZnS), identifica Zn^{2+}. Alternativamente, Zn^{2+} pode ser identificado adicionando-se HCl 6 M até a solução se tornar levemente ácida, e adicionando-se a seguir 2-3 gotas de uma solução 0,2 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,2 M com agitação. Um precipitado de cor branca, devido a formação de $K_3Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ indica a presença de Zn^{2+}.

NOTAS

1 - Se estiverem presentes na amostra a ser analisada, fosfato, boratos, fluoretos, oxalatos, silicatos e tartaratos, o procedimento utilizado deverá ser diferente do proposto a seguir.

2 - Para que a precipitação com NH_4OH/NH_4Cl seja satisfatória, o ferro no estado ferroso não deve estar presente. Se houver possibilidade de sua presença, Fe^{2+} deve ser oxidado previamente a Fe^{3+}, adicionando-se 2-3 gotas de H_2O_2 120 volumes.

3 - Para que *nesta* etapa precipite pouco manganês, a solução deve conter um grande excesso de NH_4Cl, fervendo-se para expulsar a maior parte do ar dissolvido, adicionando-se em seguida um ligeiro excesso de NH_4OH e filtrando-se o precipitado o mais rápido possível.

4 - Sobre a possibilidade de precipitar algum cátion desses grupos, consulte a introdução deste capítulo.

5 - Devido à possibilidade de que apenas traços de ferro possam estar presentes como impurezas, vide reação com NH_4SCN, página 139.

6 - Sobre a possibilidade de algum engano ser cometido neste teste, vide oxidação com PbO_2/HNO_3, página 144.

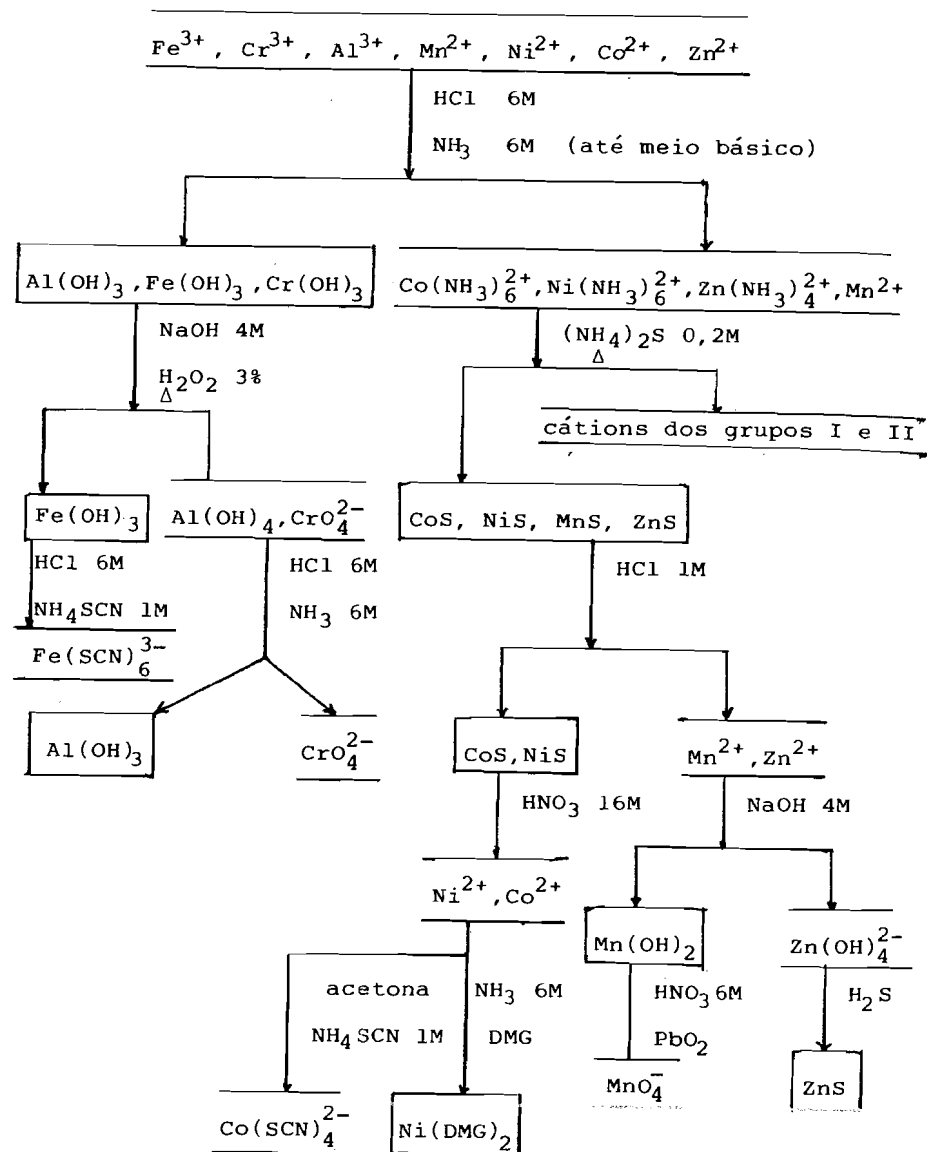
RESUMO DAS REAÇÕES USADAS NAS SEPARAÇÕES DE CÁTIONS DO GRUPO III

Reagentes	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
NH_3	$Al(OH)_3$ ppt. branco	$Cr(OH)_3$ ppt. cinza esverdeado	$Fe(OH)_3$ ppt. marrom	$Fe(OH)_2$ ppt. bco oxida-se a $Fe(OH)_3$ marrom
Excesso de NH_3	$Al(OH)_3$	Parcialmente solúvel. Repp. com aquecimento	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$
Excesso de NH_3 + NH_4Cl	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	não precipita
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ solúvel HCl diluído	$Cr(OH)_3$ solúvel HCl diluído	Fe_2S_3 ppt. preto sol. HCl diluído	FeS ppt. preto sol. HCl diluído
NaOH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$
Excesso de NaOH	solúvel $Al(OH)_3$ solução incolor	$Cr(OH)_3$ solúvel solução esverdeada	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$

Reagentes	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
NH_3	$Ni(OH)NO_3$ ppt. verde	$CoOHNO_3$ ppt. azul	$Mn(OH)_2$ ppt. bco oxida-se a $Mn(OH)_4$ marrom	$Zn(OH)_2$ ppt. bco
Excesso de NH_3	solúvel $Ni(NH_3)_6^{2+}$ coloração azul	solúvel $Co(NH_3)_6^{2+}$ oxida-se a $Co(NH_3)_6^{2+}$ avermelhada	$Mn(OH)_2$ ppt. bco não dissolve	solúvel $Zn(NH_3)_4^{2+}$ solução incolor
Excesso de NH_3 + NH_4Cl	não precipita	não precipita	não precipita	não precipita
$(NH_4)_2S$	NiS ppt. preto ins. HCl dil.	CoS ppt. preto ins. HCl diluído	MnS, ppt. rosa-carne sol. HCl diluído	ZnS, ppt. bco sol. HCl diluído
NaOH	$Ni(OH)NO_3$	$Co(OH)NO_3$	$Mn(OH)_2$	$ZN(OH)_4^{2-}$
Excesso de NaOH	$Ni(OH)NO_3$	$Co(OH)NO_3$	$Mn(OH)_2$	solúvel $Zn(OH)_4^{2+}$ solução incolor

REAÇÕES USADAS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO III

Reagentes	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
NH_4SCN + HCl	-	-	$Fe(SCN)_6^{3-}$ coloração vermelha	-	-	-	-	-
NH_4SCN + acetona	-	-	-	-	-	$Co(SCN)_4^{2-}$ coloração azul	-	-
HNO_3 + PbO_2	-	-	-	-	-	-	MnO_4^- coloração violeta	-
Dimetilglioxima + NH_3	-	-	-	-	$Ni(HDMG)_2$ ppt. vermelho	-	-	-
NaOH + H_2O_2	-	CrO_4^{2-} coloração amarela	-	-	-	-	-	-

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS: Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} e Zn^{2+}

CAPÍTULO VII

CÁTIONS DO GRUPO IV: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} e Sn^{4+}

Os cátions de metais do grupo IV apresentam como característica importante, o fato de seus sulfetos serem insolúveis em ácidos minerais diluídos, ao contrário dos sulfetos dos grupos III que são solúveis neste meio. Esta diferença de comportamento é usada para separar os íons deste grupo dos íons dos grupos anteriores.

Os cátions do grupo IV são divididos em dois subgrupos:

a) Grupo IV A ou Subgrupo do cobre - Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}.

b) Grupo IV B ou Subgrupo do arsênio - As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} e Sn^{4+}.

Os sulfetos do subgrupo do cobre são insolúveis numa solução de hidróxido de sódio, enquanto os sulfetos do subgrupo do arsênio são solúveis. Esta diferença de comportamento é usada para separar os cátions do grupo do cobre dos cátions do grupo do arsênio.

CÁTIONS DO GRUPO IV A OU SUBGRUPO DO COBRE: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}

Conforme já foi mencionado, os sulfetos dos cátions deste grupo são insolúveis em HCl diluído. Por esta razão é possível precipitar os sulfetos dos cátions deste grupo na presença de cátions do grupo III, que permanecem em solução.

Na Tabela IV.1. encontram-se os valores dos produtos de solubilidade dos sulfetos de metais do grupo III e do grupo IVA. É possível ver que os cátions do grupo III, apesar de formarem sulfetos insolúveis, têm produtos de solubilidade maior e é por esta razão que os mesmos são solúveis em ácido diluídos. Entretanto para se ter uma boa separação entre os cátions do grupo III e do grupo IV é necessário

TABELA IV.1. Produtos de Solubilidade dos Sulfetos dos Metais do Grupo III e do Grupo IV A

NiS	3×10^{-21}
CoS	5×10^{-22}
MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
ZnS	$4,5 \times 10^{-24}$
HgS	9×10^{-52}
PbS	7×10^{-28}
Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$
CdS	1×10^{-28}
CuS	$8,5 \times 10^{-45}$

controlar adequadamente a concentração de S^{2-}, o que é feito indiretamente através do controle da concentração hidrogeniônica da solução.

Assim é possível ver pela Tabela IV.1. que se a concentração hidrogeniônica for muito grande, pode haver uma precipitação incompleta de Pb^{2+} e Cd^{2+}. Por outro lado se a concentração hidrogeniônica for muito baixa, pode permitir o ínicio da precipitação do níquel, cobalto e zinco, que são cátions do grupo III.

DISSOLUÇÃO DE SULFETOS

Após terem sido precipitados, os sulfetos podem ser dissolvidos em diferentes reagentes. Algumas espécies de reagentes usados para dissolver sulfetos metálicos são:

1 - Conforme já foi visto anteriormente, uma alta concentração de íons H^+ diminui a concentração de íons S^{2-}. Esta diminuição pode ser suficiente para dissolver certos sulfetos, como por exemplo CdS e PbS.

2 - O íons NO_3^- a quente em solução ácida, oxida o S^{2-} a S^o, diminuindo a concentração de S^{2-} o que resulta na dissolução de certos sulfetos metálicos. Na separação dos cátions do grupo IVA, utiliza-se uma solução de HNO_3 4 M para dissolver CdS, PbS, Bi_2S_3 e CuS. Dessa maneira esses metais são separados do HgS que não se dissolve nes-

se meio.

3 - Uma alta concentração de agente complexante pode diminuir a concentração de íon metálico a tal ponto que o sulfeto metálico dissolve-se . Um exemplo é a dissolução do CdS em soluções contendo altas concentrações de Cl^-, com formação do complexo $CdCl_4^{2-}$.

PROPRIEDADES DO CÁTIONS DO SUBGRUPO IVA

Mercúrio: O mercúrio aparece em dois estados de oxidação, +1 e +2, nos seus compostos. Quando se refere ao estado de oxidação +1, está se referindo ao íon Hg_2^{2+} que é precipitado no grupo V devido a insolubilidade do cloreto mercuroso, Hg_2Cl_2. Entretanto, o íon Hg^{2+} pertence ao grupo IV. Os íons mercúrio (II) são facilmente reduzidos a íon mercuroso que, por outro lado, são facilmente reduzidos a mercúrio metálico.

Chumbo: O chumbo forma compostos em dois estados de oxidação +2 e +4. O dióxido de chumbo, PbO_2 é um exemplo de compostos em que este elemento aparece no estado de oxidação +4. Entretanto, o chumbo normalmente aparece nos compostos inorgânicos no estado de oxidação +2. O íon Pb^{2+} é precipitado no grupo V devido a insolubilidade do cloreto de chumbo. Entretanto, por não ser o cloreto de chumbo tão insolúvel, parte do chumbo aparece no grupo IV.

Bismuto: O bismuto aparece em três estados de oxidação nos seus compostos, +3, +5 e -3. O estado de oxidação +3 é o mais estável. Uma das características dos sais de bismuto (III), é que os mesmos se hidrolizam facilmente em água. Assim quando o tricloreto de bismuto é tratado com água, dá origem a um precipitado branco de cloreto de bismutila, BiOCl.

Cobre: O cobre forma íons em dois estados de oxidação, +1 e +2 sendo o estado de oxidação +2 o mais comum. Os íons de Cu^{2+} formam íons hidratados $Cu(H_2O)_4^{2+}$ com coloração azul claro e formam complexos com NH_3, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ com coloração azul profunda. Esta tendência em formar sais coloridos é uma das características dos elementos de transição.

Cádmio: O cádmio forma compostos somente no estado de oxidação +2. Assim como ocorre com os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} os íons Cd^{2+} formam muitos íons complexos. Os compostos de Cd^{2+}, ao contrário do Cu^{2+}, são incolores, sendo neste ponto semelhante ao Zn^{2+}. O óxido e hidróxido de cádmio são básicos não sendo anfóteros como o de zinco.

REAÇÕES DE SEPARAÇÃO DE ÍONS DO SUBGRUPO IVA

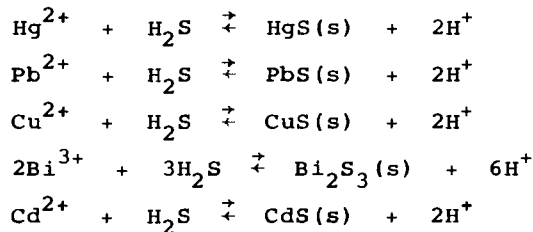
a) Reação com gás sulfídrico

a.1. Colocar em tubos de ensaio separados cerca de duas

gotas de soluções 0,2 M de nitratos de Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+} e diluir cada solução com água até obter um volume de 2 ml. Adicionar a cada tubo 2 gotas de HNO_3 6 M (Nota 1), aquecer e passar H_2S por 2 a 3 minutos. Centrifugar os precipitados obtidos e lavá-los com água quente.

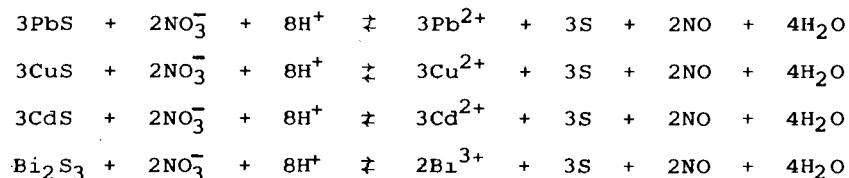
Outro procedimento alternativo é adicionar 0,5 ml de solução de tioacetamida 1 M e aquecer em banho-maria durante 5 minutos.

Em todos casos haverá formação de precipitados de sulfeto dos metais

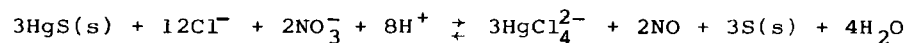
$$Hg^{2+} + H_2S \rightleftharpoons HgS(s) + 2H^+$$
$$Pb^{2+} + H_2S \rightleftharpoons PbS(s) + 2H^+$$
$$Cu^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CuS(s) + 2H^+$$
$$2Bi^{3+} + 3H_2S \rightleftharpoons Bi_2S_3(s) + 6H^+$$
$$Cd^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CdS(s) + 2H^+$$

Os sulfetos de HgS, PbS e CuS são pretos, o Bi_2S_3 é marrom e o CdS é amarelo.

Durante a precipitação do sulfeto de mercúrio(II), forma-se inicialmente um precipitado branco de $HgS.HgCl_2$ que passa para amarelo castanho e finalmente preto de HgS. As colorações intermediárias dos precipitados dependem das proporções de HgS e $HgCl_2$ ou HgS e $Hg(NO_3)_2$.

a.2. Tratar os precipitados obtidos acima, depois de centrifugados e separados do líquido sobrenadante, com 10 gotas de HNO_3 4 M e aquecer em banho-maria por 1 minuto agitando constantemente. Observar os casos em que há dissolução dos precipitados. Deverá haver dissolução dos precipitados nos casos de PbS, CuS, CdS e Bi_2S_3.

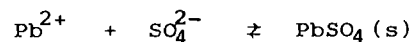
$$3PbS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$
$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$
$$3CdS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$
$$Bi_2S_3 + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

O HgS não deverá dissolver-se nesse meio.

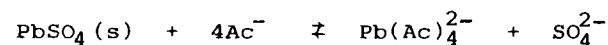
a.3. Repetir a experiência a.1. para o caso do Hg^{2+}. Tomar o precipitado de HgS e tratar com 8 gotas de água régia (2 gotas de HNO_3 concentrado e 6 gotas de HCl concentrado) e aquecer em banho-maria. Neste caso, deverá haver dissolução do precipitado de HgS.

$$3HgS(s) + 12Cl^- + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3HgCl_4^{2-} + 2NO + 3S(s) + 4H_2O$$

b) <u>Reação com Sulfato de Amônio</u>

b.1. Colocar em tubos de ensaio separados, 2 gotas de nitrato de Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} 0,2 M, 5 gotas de

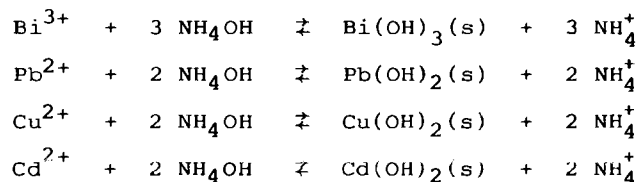
água e 5 gotas de uma solução de $(NH_4)_2SO_4$ 2,5 M. Deixar em repouso cerca de dois minutos e centrifugar no caso em que houver formação de precipitados. Somente o íon Pb^{2+} deverá precipitar neste meio.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4(s)$$

b.2. No caso do $PbSO_4$ tratar o precipitado com 5 gotas de NH_4Ac e aquecer em banho-maria. Deverá haver dissolução do precipitado devido a formação do complexo $Pb(Ac)_4^{2-}$ que é muito estável.

$$PbSO_4(s) + 4Ac^- \rightleftarrows Pb(Ac)_4^{2-} + SO_4^{2-}$$

c) Reação com NH_4OH

c.1. Colocar em um tubo de ensaio separados 2 gotas de nitratos de Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} e Pb^{2+} 0,2 M, cerca de 5 gotas de água e adicionar solução de NH_3 6 M às gotas.

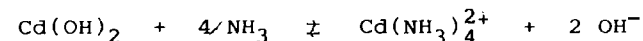
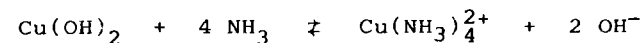
Nos casos de Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} e Cd^{2+} deverá haver precipitação dos respectivos hidróxidos.

$$Bi^{3+} + 3\ NH_4OH \rightleftarrows Bi(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+$$
$$Pb^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftarrows Pb(OH)_2(s) + 2\ NH_4^+$$
$$Cu^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftarrows Cu(OH)_2(s) + 2\ NH_4^+$$
$$Cd^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftarrows Cd(OH)_2(s) + 2\ NH_4^+$$

Com excessão do $Cu(OH)_2$ que é azul, os demais precipitados são brancos. No caso do Hg^{2+} há formação de um precipitado branco de $Hg(NH_2)NO_3$;

$$Hg^{2+} + NO_3^- + 2NH_4OH \rightleftarrows Hg(NH_2)NO_3 + NH_4^+ + 2H_2O$$

c.2. Continuar adicinando solução de NH_3.

Os hidróxidos de Cu^{2+} e Cd^{2+} deverão dissolver-se no excesso do reagente com formação dos complexos $Cu(NH_3)_4^{2+}$ que apresenta coloração azul intensa e $Cd(NH_3)_4^{2+}$ que é incolor.

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^-$$
$$Cd(OH)_2 + 4\ NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^-$$

No caso dos hidróxidos do $Bi(OH)_3$ e $Pb(OH)_2$ os mesmos não deverão dissolver-se no excesso de NH_4OH.

Reação de Identificação dos Cátions do Grupo IV A

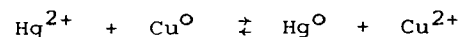
a. MERCÚRIO (II)

a.1. Reação com Cobre

Mergulhar uma lâmina de cobre numa solução de $Hg(NO_3)_2$ 0,2 M, deixar um certo tempo e a seguir retirar a

lâmina e esfregar com um pano. Observar que a lâmina adquire um aspecto prateado.

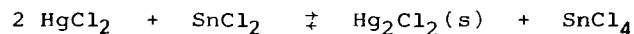
O íon Hg^{2+} é reduzido pelo Cu^{o} através da reação:

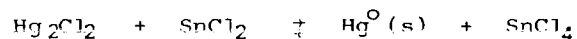
$$Hg^{2+} + Cu^{o} \rightleftarrows Hg^{o} + Cu^{2+}$$

e o Hg^{o} forma um amálgama na superfície da lâmina de cobre, que apresenta um aspecto prateado.

No procedimento da análise, o íon Hg^{2+} terá que ser identificado na solução de água régia utilizada na dissolução do HgS. Nesse caso a solução tem que ser neutralizada antes de se mergulhar a lâmina de cobre, para evitar a dissolução da mesma.

a.2. Reação com Cloreto Estanoso

Quando se adiciona gradativamente uma solução de cloreto de estanho (II) à uma solução de Hg^{2+}, haverá inicialmente formação de um precipitado branco de Hg_2Cl_2.

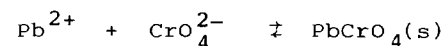
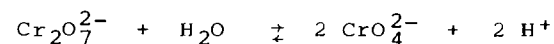
$$2\ HgCl_2 + SnCl_2 \rightleftarrows Hg_2Cl_2(s) + SnCl_4$$

À medida que se vai adicionando mais $SnCl_2$, o precipitado vai se tornando cinza e finalmente preto, devido a formação de mercúrio metálico.

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightleftarrows Hg^{o}(s) + SnCl_4$$

A cor cinza intermediária se deve a uma mistura do precipitado branco de Hg_2Cl_2 e de Hg metálico, que é preto.

b. CHUMBO (II)

b.1. Ao tratar uma solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,2 M com uma solução de $K_2Cr_2O_7$ deve-se observar a formação de um precipitado amarelo de $PbCrO_4$.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$$

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows PbCrO_4(s)$$

No procedimento da análise o chumbo é separado na forma de $PbSO_4$. Então ele deve ser dissolvido com NH_4Ac e a seguir tratado com $K_2Cr_2O_7$ e HAc, quando então haverá precipitação do $PbCrO_4$.

Uma maneira de confirmar se o precipitado é $PbCrO_4$ ou $(BiO)_2CrO_4$ é tratá-lo com NaOH.

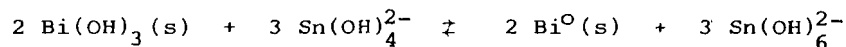
No caso do $PbCrO_4$ há dissolução devido a formação de plumbito PbO_2^{2-} e no caso do cromato de bismutila, $(BiO)_2CrO_4$, não há dissolução.

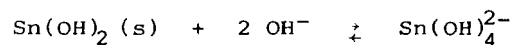
$$PbCrO_4(s) + 4\ OH^- \rightleftarrows PbO_2^{2-} + 2\ H_2O$$

c. BISMUTO (III)

c.1. Reação com estanito de Sódio

O precipitado branco de $Bi(OH)_3$, obtido pela reação de Bi^{3+} com NH_4OH, deve ser centrifugado e separado do sobrenadante. O precipitado deverá ser tratado com solução de estanito de sódio no próprio tubo de ensaio. Deverá haver formação de um precipitado preto de bismuto elementar.

$$2\ Bi(OH)_3(s) + 3\ Sn(OH)_4^{2-} \rightleftarrows 2\ Bi^o(s) + 3\ Sn(OH)_6^{2-}$$

A solução de estanito deve ser preparada na hora de ser usada. A preparação desta solução é feita tratando-se 1 gota de uma solução de $SnCl_2$ com solução de NaOH 4 M. À medida que as primeiras gotas de NaOH forem adicionadas observa-se a formação de um precipitado branco de $Sn(OH)_2$. Prosseguindo-se na adição de gotas de solução de NaOH, deverá haver dissolução do precipitado com formação de estanito, $Sn(OH)_4^{2-}$.

$$Sn(OH)_2(s) + 2\ OH^- \rightleftarrows Sn(OH)_4^{2-}$$

Esta reação às vezes é feita num papel de filtro. O precipitado é transferido para um papel de filtro e tratado com gotas de solução de estanito de sódio. Observa-se então uma mancha preta de bismuto metálico no papel.

d. COBRE (II)

d.1. Prova de Chama

Os compostos de cobre emprestam uma coloração verde esmeralda à chama do bico de Bunsen. O procedimento para este teste de chama é o mesmo descrito para o caso do sódio.

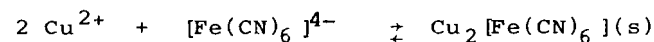
d.2. Reação com Amônia

A reação de Cu^{2+} com amônia já foi discutida nas reações de separação dos íons deste grupo.

Como foi visto, quando se trata íons Cu^{2+} com excesso de amônia obtém-se uma solução de coloração azul intensa devido a formação do complexo $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Esta coloração azul é geralmente usada para identificar íons de Cu^{2+}.

d.3. Reação com Ferrocianeto de Potássio

Adicionar a uma solução de $Cu(NO_3)_2$ algumas gotas de HAc até o meio se tornar ácido. A seguir adicionar 2 gotas de solução de de ferrocianeto de potássio 0,2M. Deverá haver formação de um precipitado castanho avermelhado de ferrocianeto de cobre.

$$2\ Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Cu_2[Fe(CN)_6](s)$$

e. CÁDMIO (II)

e.1. Reação com Gás Sulfídrico

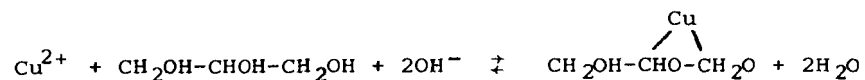
A reação de Cd^{2+} com gás sulfídrico com formação do precipitado amarelo de CdS é usada para identificação deste cátion.

e.2. Identificação de Cd^{2+} na presença de Cu^{2+}

No decorrer da análise de acordo com o método de separação adotado neste livro às vezes é necessário identificar Cd^{2+} na presença de Cu^{2+}. O íon Cu^{2+} interfere na identificação do Cd^{2+} na forma de sulfeto por formar um precipitado preto.

Tomar 2 gotas de $Cu(NO_3)_2$ 0,2 M e 2 gotas de $Cd(NO_3)$ 0,2 M adicionar cerca de 10 gotas de glicerina 1:1 (v/v). Adicionar uma solução de NaOH 6 M às gotas até a solução tomar uma coloração azul e a seguir mais 15 gotas desta solução de NaOH. O cobre fica em solução na forma do complexo $Cu(glic)_2$ e o Cd^{2+} é precipitado na forma de $Cd(OH)_2$. Centrifugar, retirar o líquido sobrenadante e lavar o precipitado umas três vezes com 1 ml de água contendo 5 gotas de glicerina 1:1. Dissolver o precipitado em solução de HAc 6 M e passar uma corrente de gás sulfídrico ou adicionar cerca de 0,5 ml de tioacetamida 1 M e aquecer. A presença de Cd^{2+} será confirmada pela formação de um precipitado amarelo de sulfeto de cádmio. Os íons Bi^{3+} e Pb^{2+}

também formam complexos solúveis com glicerina. A reação de complexação dos íons Cu^{2+} é a seguinte,

$$Cu^{2+} + CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + 2OH^- \rightleftarrows CH_2OH\text{-}CHO(Cu)\text{-}CH_2O + 2H_2O$$

SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO SUBGRUPO IV A: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}

Tomar cerca de 5 gotas de soluções 0,2 M dos nitratos de cada íon num tubo de ensaio e adicionar HCl 6 M às gotas até se ter pH 0,5. Isto é verificado colocando-se uma gota desta solução num papel com indicador violeta de metila (Nota 2). Adicionar 1 ml de solução de tioacetamida 1 M e aquecer em banho-maria durante cerca de 5 minutos ou passar uma corrente de H_2S durante 3 a 5 minutos. Haverá formação de um precipitado inicialmente claro que vai escurecendo com o tempo. Depois que o precipitado estiver escuro aquecer mais 3 minutos.

Se o pH da solução sobrenadante diminui significativamente após a precipitação, deve-se ajustar a mesmo com solução de NaAc 2 M até pH 0,5 com o papel violeta de metila. Adicionar mais 0,5 ml de solução de tioacetamida e aquecer durante cerca de 3 minutos.

Os precipitados devem ser lavados com 1 ml de NH_4Cl 1 M e a seguir com água. Os precipitados devem ser

misturados. Este precipitado será chamado de Precipitado I e a solução sobrenadante de Sobrenadante I. O Sobrenadante I deve conter os cátions dos grupos I, II e III e o Precipitado I deve conter os sulfetos dos metais do subgrupo IV (A), isto é, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS.

Adicionar ao Precipitado I cerca de 10 gotas de HNO_3 4 M e aquecer em banho-maria para a dissolução do mesmo. Centrifugar e retirar o sobrenadante. Tratar o resíduo com mais 10 gotas de HNO_3 4 M, aquecer, centrifugar e retirar o sobrenadante. Deverá restar um resíduo que será chamado de Precipitado II, constituído de HgS, precipitado preto, ou $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS$, precipitado branco. No sobrenadante, chamado de Sobrenadante II, deverão existir os íons Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} e Cd^{2+}.

Tratar o Precipitado II com cerca de 1 ml de água régia e aquecer em banho-maria até dissolução do mesmo. Às vezes resta um resíduo de enxofre. O Hg^{2+} pode ser identificado mergulhando-se na solução uma lâmina de cobre durante alguns minutos. Depois da lâmina ser retirada e esfregada com um pano adquirirá um aspecto prateado devido a formação do amálgama de cobre. Antes de se adicionar a lâmina de cobre deve-se neutralizar o ácido com solução de NH_3 15 M para evitar a dissolução da placa de cobre pela água régia.

O Sobrenadante II, que pode conter íons Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+} e Pb^{2+}, é tratada com cerca de 0,5 g de $(NH_4)_2SO_4$, agitada e deixada em repouso durante uns 5 minutos. No caso da presença de Pb^{2+} deverá haver formação de um precipitado branco de $PbSO_4$. Centrifugar, retirar o precipitado e lavar com água quente umas 3 vezes. O precipitado de $PbSO_4$ deverá ser dissolvido em solução de NH_4Ac 3 M. A seguir tratar esta solução com solução de $K_2Cr_2O_7$ onde deverá haver formação de um precipitado amarelo de $PbCrO_4$, que identifica o chumbo.

O sobrenadante que será chamado de Sobrenadante III, e que deverá conter os íons Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}, deve ser tratado com solução de NH_3 15 M em excesso. Deverá haver precipitação de $Bi(OH)_3$, enquanto Cd^{2+} e Cu^{2+} ficarão em solução nas formas de $Cd(NH_3)^{2+}$ e $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Esta solução será chamada de Sobrenadante IV. Centrifugar o precipitado, lavar uma vez com água e tratar o mesmo com solução de estanito de sódio recém preparada.

A formação de um precipitado preto de bismuto metálico, serve para identificar o bismuto.

No caso do Sobrenadante IV apresentar uma coloração azul, isso servirá para identificar o cobre. Entretanto a presença de cobre pode ser confirmada acidulando-se a solução com ácido acético e adicionando-se solução de $K_4[Fe(CN)_6]$. Na presença de cobre deverá haver formação de um precipitado castanho de $Cu_2[Fe(CN)_6]$. No caso da ausência de cobre, o cádmio pode ser identificado passando-se uma corrente de gás sulfídrico na solução ou adicionando-se algumas gotas de solução de tioacetamida 1 M e aquecendo-se em banho-maria.

No caso da presença de Cu^{2+}, adicionar solução de HCl 2 M às gotas até o meio ficar ácido, o que se observa pelo descoramento da solução. Adicionar cerca de 10 gotas

de solução de glicerina 1:1 (v/v). Adicionar solução de NaOH 6 M às gotas até a solução tomar novamente coloração azul, e a seguir mais cerca de 15 gotas em excesso. No caso da presença de Cd^{2+}, deverá haver formação de um precipitado branco de $Cd(OH)_2$. Centrifugar, retirar o líquido sobrenadante e lavar o precipitado umas três vezes com cerca de 1 ml de água contendo cerca de 5 gotas de glicerina 1:1. Dissolver o precipitado em solução de HAc e passar uma corrente de gás sulfídrico ou adicionar cerca de 0,5 ml de solução de tioacetamina 1 M. A presença de Cd^{2+} será confirmada pela formação de um precipitado amarelo.

NOTAS

Nota 1: Há autores que preferem usar HCl em lugar de ácido nítrico para acidular o meio. Entretanto a oxidação de íons S^{2-} nesta concentração de HNO_3, não chega a ser significativa.

Nota 2: Colocar uma gota deuma solução 0,3 M de HCl preparada, separadamente, no papel de violeta de metila, o qual deverá adquirir uma coloração verde azulada. À medida que se vai adicionando solução de HCl 6 M na solução contendo cátions a separar, vai-se colocando gotas da mesma no papel de violeta de metila até apresentar a mesma coloração do papel umedecido com a solução 0,3 M de HCl.

No caso da solução de uma dada amostra estar mais ácida que a solução 0,3 M de HCl, o que se percebe pela coloração do papel indicador, a concentração hidrogeniônica pode ser reduzida com solução de NaAc 2 M. Vai se adicionando gotas de solução de NaAc 2 M até que o papel indicador apresente a mesma coloração que o papel umedecido com solução 0,3 M em HCl.

Numa solução 0,3 M de HCl e saturada de gás sulfídrico a concentração de sulfeto é suficientemente grande para precipitar os cátions do grupo IVA.

Por outro lado, a concentração de íons S^{2-} nestas condições não é suficiente para atingir o produto de solubilidade dos metais do grupo III. Assim, sendo, esta concentração hidrogeniônica é adequada para separar os cátions do grupo IVA do grupo III. Ver discussão na página 62.

Reagente	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
H_2S + HCl	HgS ppt. preto	PbS pptt. preto	Bi_2S_3 ppt. marrom	CuS ppt. preto	CdS ppt.amarelo
Precipitado anterior + HNO_3 4 M	HgS	dissolve	dissolve	dissolve	dissolve
$(NH_4)_2SO_4$	não ppta.	$PbSO_4$ ppt. bco. sol. NaOH sol. NH_4Ac	não ppta.	não ppta.	-
NH_3	$Hg(NH_2)NO_3$ ppt. bco.	$Pb(OH)_2$ ppt. bco.	$Bi(OH)_3$ ppt. bco.	$Cu(OH)_2$ ppt. azul	$Cd(OH)_2$ ppt. bco.
Excesso de NH_3	$HgNH_2NO_3$ ppt. bco.	$Pb(OH)_2$	$Bi(OH)_3$	solúvel $Cu(NH_3)_4^{2+}$ sol. de coloração azul intensa	solúvel $Cd(NH_3)_4^{2+}$ solução incolor
Glicerina + NaOH 6M	-	-	-	$Cu(glic)_2$ solução azul	$Cd(OH)_2$

RESUMO DAS REAÇÕES USADAS NA IDENTIFICAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO IV A

Reagente	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
Cu^0	Hg^0 - forma amálgama na superfície do cobre que adquire aspecto prateado	-	-	-	-
$K_2Cr_2O_7$	-	$PbCrO_4$ ppt. amarelo ins. NH_4Ac	-	-	-
a) NH_3 b) $Sn(OH)_4^{2-}$	-	-	$Bi(OH)_3$ ppt. bco + $Sn(OH)_4^{2-}$ ppt. preto de Bi	-	-
Excesso NH_3	-	-	-	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ solução de coloração azul intensa	-
H_2S	-	-	-	-	CdS ppt. amarelo

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} e Cd^{2+}

Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

- Adicionar HCl 6M até pH 0,5
- 1 ml tioacetamida 1M, ou passar corrente de H_2S
- aquecer em banho-maria por 5 minutos,
- Centrifugar

→ $HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS$ | cátions do grupo I, II e III

$HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS$ — 10 ml HNO_3 4M

→ HgS ou $Hg(NO_3)_2.2HgS$ | Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

HgS ou $Hg(NO_3)_2.2HgS$ — água régia → Hg^{2+}

Hg^{2+} — NH_3, lâmina de cobre → Amálgama de cobre (aspecto prateado)

Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} — $(NH_4)_2SO_4$ sólido (cerca de 0,5 g)

→ Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} | $PbSO_4$

$PbSO_4$ — NH_4Ac → $Pb(Ac)_4^{2-}$ — $K_2Cr_2O_7$ → $PbCrO_4$

Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} — NH_3 15M

→ $Bi(OH)_3$ | $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e $Cd(NH_3)_4^{2+}$

$Bi(OH)_3$ — $Sn(OH)_4^{2-}$ → Bi^o

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ e $Cd(NH_3)_4^{2+}$ — HCl 2M, até descorar → Cu^{2+}, Cd^{2+}

Cu^{2+}, Cd^{2+} — glicerina 1:1+NaOH 6M

→ $Cd(OH)_2$ | $Cu(glic)_2$

$Cd(OH)_2$ — HAc + H_2S (ou tioacetamida) → CdS

CÁTIONS DO GRUPO IV B ou SUBGRUPO DO ARSÊNIO As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+} Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}

Há duas características dos sulfetos deste grupo que necessitam ser lembradas. Uma delas é que os mesmos são insolúveis em ácidos diluídos e outra característica é que os mesmos são solúveis em polissulfeto de amônio e em hidróxido de sódio.

A insolubilidade em ácidos diluídos permite precipitar os sulfetos deste grupo juntamente com os cátions do grupo do cobre, na presença de cátions do grupo III, que são solúveis neste meio.

A solubilidade dos mesmos em polissulfetos de amônio ou NaOH permite separá-los dos sulfetos do grupo do cobre, que são insolúveis neste meio.

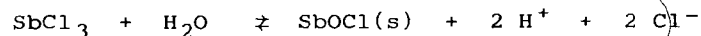
PROPRIEDADE DOS CÁTIONS DO SUBGRUPO IVB

Arsênio: O arsênio é um não-metal que se apresenta em três estados de oxidação nos seus compostos +3, +5 e -3. Os estados de oxidação +3 e +5 são ambos estáveis em condições ordinárias. Os grupos hidroxila dos compostos de arsênio (III) e (V) são ácidos, e por esta razão o arsênio aparece como ânion nos seus compostos.

Antimônio: O antimônio é colocado na linha de separação entre metais e não-metais e por isso é às vezes chama-

do de semi-metal. Ele se apresenta em três estados de oxidação: +3, +5 e -3. O estado de oxidação +3 é o mais comum, sendo que o antimônio se apresenta nesta forma na maioria dos seus compostos. O hidróxido da forma de oxidação +3 é anfótero.

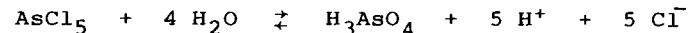
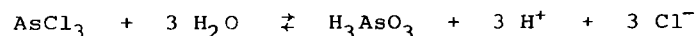
Os sais de antimônio (III) hidrolizam com facilidade, sendo neste ponto semelhante ao bismuto (III). Assim, quando $SbCl_3$ é tratado com água ele hidroliza resultando na precipitação do SbOCl.

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl(s) + 2\ H^+ + 2\ Cl^-$$

<u>Estanho</u>: O estanho aparece nos seus compostos nos estados de oxidação +2 e +4, sendo neste aspecto semelhante ao chumbo. O $Sn(OH)_2$ é anfótero como o $Pb(OH)_2$. O óxido estânico, SnO_2, e o ácido estânico hidratado apresentam caracter ácido.

REAÇÕES DOS ÍONS As^{3+} e As^{5+}

Em solução aquosa o arsênio (III) é geralmente encontrado na forma de arsenito (AsO_3^{3-}) e o arsênio (V) é geralmente encontrado na forma de arseniato (AsO_4^{3-}). Se o $AsCl_3$ e $AsCl_5$ são dissolvidos em água, imediatamente hidrolizam dando os ácidos fracos H_3AsO_3 e H_3AsO_4.

$$AsCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3 + 3\ H^+ + 3\ Cl^-$$

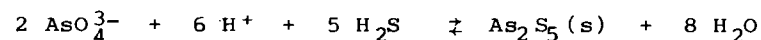
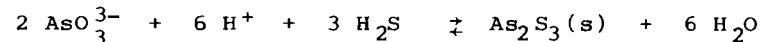
$$AsCl_5 + 4\ H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 5\ H^+ + 5\ Cl^-$$

a. <u>Prova de Chama</u>

Os compostos de arsênio proporcionam uma coloração azul clara a chama do bico de Bunsen. Deve-se seguir o mesmo procedimento descrito para a prova de chama de sódio.

b. <u>Reação com Gás Sulfídrico</u>

Quando íons de As(III) e As(V) são tratados com H_2S em meio ácido (HCl) há formação de precipitados amarelos de sulfeto de arsênio(III) e sulfeto de arsênio(V), respectivamente.

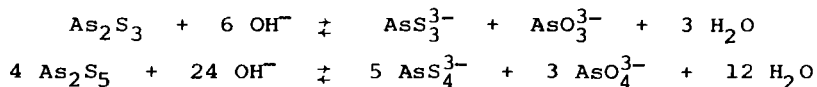
Tomar em tubos separados 3 gotas de solução de Na_2AsO_3 e Na_2AsO_4 e 3 gotas de HCl 6 M (o meio deve estar ácido), aquecer a ebulição e passar H_2S por 3 a 5 minutos.

$$2\ AsO_3^{3-} + 6\ H^+ + 3\ H_2S \rightleftarrows As_2S_3(s) + 6\ H_2O$$
$$2\ AsO_4^{3-} + 6\ H^+ + 5\ H_2S \rightleftarrows As_2S_5(s) + 8\ H_2O$$

Centrifugar os precipitados em cada caso e lavar com água quente.

b.1. Reação de As_2S_3 e As_2S_5 com NaOH

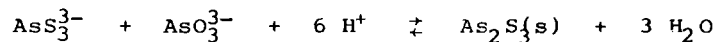
Colocar uma parte dos precipitados As_2S_5 e As_2S_5 em dois novos tubos de ensaio e tratar cada um com 10 gotas de NaOH 3 M. Agitar fortemente por cerca de 1 minuto e centrifugar os precipitados. Retirar os líquidos sobrenadantes e guardar para a reação seguinte.

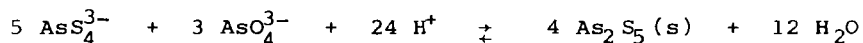
Deverá haver dissolução dos precipitados nos dois casos.

$$As_2S_3 + 6\,OH^- \rightleftarrows AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-} + 3\,H_2O$$
$$4\,As_2S_5 + 24\,OH^- \rightleftarrows 5\,AsS_4^{3-} + 3\,AsO_4^{3-} + 12\,H_2O$$

Esta reação é importante na separação do subgrupo IVB do subgrupo IV A.

b.2. Reação dos íons AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} e AsO_4^{3-} + AsS_4^{3-} com HCl

Tratar os sobrenadantes da reação anterior, b.1, com HCl 6 M até o meio ficar ácido. No caso da solução contendo AsO_3^{3-} e AsS_3^{3-} deverá haver reprecipitação do As_2S_3.

$$AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-} + 6\,H^+ \rightleftarrows As_2S_3(s) + 3\,H_2O$$

No caso da solução contendo AsO_4^{3-} e AsS_4^{3-} haverá reprecipitação de As_2S_5

$$5\,AsS_4^{3-} + 3\,AsO_4^{3-} + 24\,H^+ \rightleftarrows 4\,As_2S_5(s) + 12\,H_2O$$

b.3. Reação dos Sulfetos de Arsênio com HCl

Os precipitados de As_2S_3 e As_2S_5 obtidos na reação b.1. depois de centrifugados e separados dos sobrenadantes necessitam ser obtidos para esta experiência.

Tratar separadamente cada precipitado com cerca de 10 gotas de HCl 12 N. Observar que os precipitados são insolúveis neste meio.

Esta propriedade é importante na separação dos cátions do subgrupo do arsênio.

c. Reação com $AgNO_3$

Quando se trata uma solução neutra de Na_2AsO_4 com solução de $AgNO_3$ observa-se a formação de um precipitado cor de chocolate de arseniato de prata.

$$AsO_4^{3-} + 3\,Ag \rightleftarrows Ag_3AsO_4(s)$$

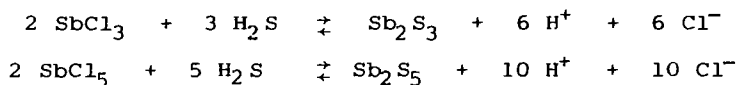
Este precipitado é solúvel em HNO_3 e em NH_3.

REAÇÕES DOS ÍONS Sb^{3+} e Sb^{5+}

a.1. Reação com Gás Sulfídrico

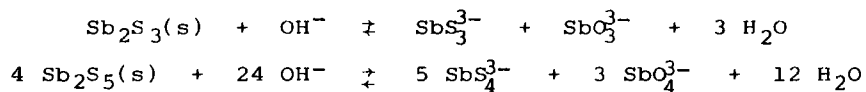
Tratar separadamente cerca de 3 gotas de cloreto de

antimônio(III) e cloreto de antimônio(V) 0,2 M em tubos separados. Diluir cada solução a cerca de 2 ml e adicionar cerca de 3 gotas de HCl 6 M. Aquecer à ebulição e passar H_2S por 3 a 5 minutos. Deverá haver formação de precipitados alaranjados de Sb_2S_3 e Sb_2S_5 respectivamente.

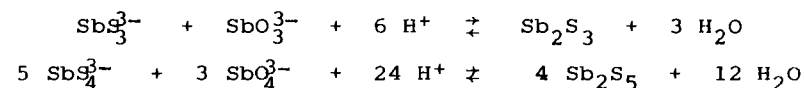
$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3 + 6\ H^+ + 6\ Cl^-$$
$$2\ SbCl_5 + 5\ H_2S \rightleftarrows Sb_2S_5 + 10\ H^+ + 10\ Cl^-$$

Centrifugar os precipitados, lavá-los e guardá-los para as reações seguintes.

a.2 Reação dos Sulfetos com NaOH

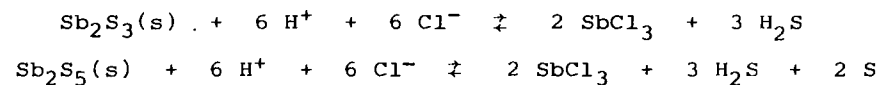
Colocar uma parte de cada precipitado obtido em a.1. em tubos de ensaio separados. Tratar cada precipitado com 10 gotas de solução de NaOH 3 M. Agitar durante cerca de 1 minuto e decantar. Deverá haver dissolução dos precipitados de acordo com as reações:

$$Sb_2S_3(s) + OH^- \rightleftarrows SbS_3^{3-} + SbO_3^{3-} + 3\ H_2O$$
$$4\ Sb_2S_5(s) + 24\ OH^- \rightleftarrows 5\ SbS_4^{3-} + 3\ SbO_4^{3-} + 12\ H_2O$$

a.3. Reação de SbS_4^{3-} + SbO_3^{3-} e Sb_4^{3-} + Sb_4^{3-} com HCl

Tratar as soluções sobrenadantes obtidas nas experiências anteriores com solução de HCl 6 M até o meio ficar ácido. Deverá haver reprecipitação dos sulfetos de antimônio (III) e de antimônio (V) de acordo com as reações:

$$SbS_3^{3-} + SbO_3^{3-} + 6\ H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3 + 3\ H_2O$$
$$5\ SbS_4^{3-} + 3\ SbO_4^{3-} + 24\ H^+ \rightleftarrows 4\ Sb_2S_5 + 12\ H_2O$$

a.4. Reação dos Sulfetos com HCl concentrado

Usar uma parte dos precipitados, depois de separados dos sobrenadantes obtidos na experiência a.1.. Esses precipitados devem ser tratados com cerca de 10 gotas de HCl 12 M e aquecer. Deverá haver dissolução dos precipitados de acordo com a reações:

$$Sb_2S_3(s) + 6\ H^+ + 6\ Cl^- \rightleftarrows 2\ SbCl_3 + 3\ H_2S$$
$$Sb_2S_5(s) + 6\ H^+ + 6\ Cl^- \rightleftarrows 2\ SbCl_3 + 3\ H_2S + 2\ S$$

a.5. Reação de Identificação

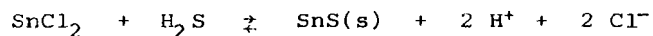
Quando alumínio metálico ou ferro é mergulhado em solução clorídrica de Sb(III) ou Sb(V), estes íons são reduzidos à antimônio metálico, sendo depositados como partículas negras sobre o alumínio ou ferro.

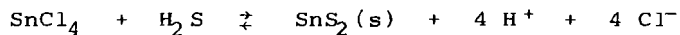
REAÇÕES DOS ÍONS Sn^{2+} e Sn^{4+}

a.1. Reação com Gás Sulfídrico

Diluir 5 gotas das soluções 0,2 M de cloreto estanoso e cloreto estânico em tubos de ensaio separados com água até um volume de cerca de 2 ml. Neutralizar com solução de NH_3 6 M até se observar a formação de um precipitado branco dos hidróxidos de Sn(II) e Sn(V). Adicionar gotas de HNO_3 6 M até acidificar o meio e adicionar 3 gotas de HNO_3 6 M a mais. Aquecer a solução à ebulição e passar uma corrente de H_2S.

No caso do Sn^{2+} deve-se formar um precipitado castanho escuro de sulfeto de estanho (II).

$$SnCl_2 + H_2S \rightleftarrows SnS(s) + 2\ H^+ + 2\ Cl^-$$

No caso do Sn^{4+} deve-se formar um precipitado amarelo de sulfeto de estanho (IV).

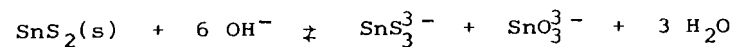
$$SnCl_4 + H_2S \rightleftarrows SnS_2(s) + 4\ H^+ + 4\ Cl^-$$

Centrifugar os precipitados, separar os sobrenadantes e lavar os mesmos com água quente. Guardar os precipitados para reações seguintes.

a.2. Reação dos Precipitados de SnS e SnS_2 com NaOH

Tratar uma parte de cada precipitado obtido em a.1. com 10 gotas de NaOH 3 M, aquecer e agitar.

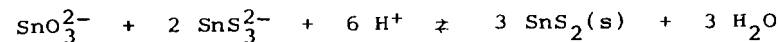
No caso do SnS não deverá haver dissolução do precipitado.

No caso do SnS_2 deverá haver dissolução do precipitado de acordo com a reação:

$$SnS_2(s) + 6\ OH^- \rightleftarrows SnS_3^{3-} + SnO_3^{3-} + 3\ H_2O$$

Separar o sobrenadante e guardar para a reação seguinte.

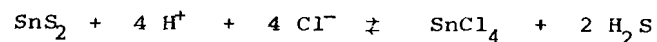
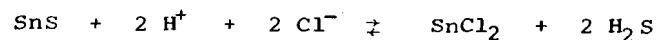
a.3. Reação de SnS_3^{2-} e SnO_3^{2-} com HCl

Tratar o sobrenadante da reação anterior com gotas de HCl 6 M até o meio ficar ácido. Deverá haver reprecipitação do SnS de acordo com a reação:

$$SnO_3^{2-} + 2\ SnS_3^{2-} + 6\ H^+ \rightleftarrows 3\ SnS_2(s) + 3\ H_2O$$

a.4. Reação de SnS e SnS_2 com HCl concentrado

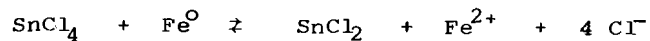
Tomar separadamente partes dos precipitados de SnS e SnS_2 obtidos em a.1. (separados dos sobrenadantes). Tratar cada precipitado com HCl 12 M. Deverá haver dissolução dos precipitados nos dois casos. Os resíduos que restam são

de enxofre elementar.

$$SnS + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows SnCl_2 + 2H_2S$$
$$SnS_2 + 4H^+ + 4Cl^- \rightleftarrows SnCl_4 + 2H_2S$$

b. Reação de Identificação: Redução do Sn^{4+} à Sn^{2+}

Mergulhar um prego limpo na solução contendo $SnCl_4$ e HCl 12N.

Poderá ser usada uma solução de $SnCl_4$ do frasco reagente ou então resultante da experiência a.4. O Sn^{4+} deverá ser reduzido a Sn^{2+}.

$$SnCl_4 + Fe^o \rightleftarrows SnCl_2 + Fe^{2+} + 4Cl^-$$

SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO SUBGRUPO IV B: As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} e Sn^{4+}

Tomar 5 gotas de soluções 0,2 M dos seguintes íons: As^{5+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} e Sn^{4+} numa cápsula de porcelana e aquecer até a secura em um banho-maria. Adicionar 10 gotas de HCl 12 N e 10 gotas de HNO_3 12 N e aquecer novamente até a secura.

Adicionar cerca de 2 ml de água e juntar solução de HCl 6 M às gotas até ajustar o pH da solução em cerca de 0,5 com papel de violeta de metila (ver descrição na nota 1 da

página 176). Adicionar 1 ml de solução de tioacetamida 1 M e aquecer em banho maria durante 5 minutos. Retirar o sobrenadante e lavar o precipitado com 1 ml de NH_4Cl 1 M e a seguir com água.

Adicionar ao precipitado que deverá conter As_2S_5, Sb_2S_5 e SnS_2, cerca de 10 gotas de HCl 12 M e aquecer em banho-maria até eliminar o gás sulfídrico. Este aquecimento pode ser realizado em uma cápsula de porcelana para mais rápida eliminação de gás sulfídrico.

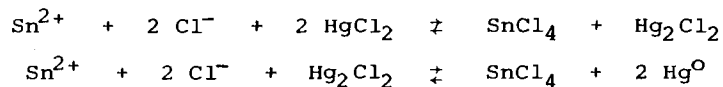
Centrifugar e retirar o líquido sobrenadante. O resíduo deve conter As_2S_5 enquanto que $SbCl_3$ e $SnCl_4$ devem estar em solução.

O resíduo deve ser tratado numa cápsula com cerca de 10 gotas de HNO_3 16 M (Nota 1) e aquecido até a secura em banho-maria. Adicionar 1 ml de água e algumas gotas de solução de NaAc 0,2 M. Adicionar algumas gotas de uma solução 0,2 M de $AgNO_3$. Deverá haver formação de um precipitado castanho de Ag_3AsO_4.

O decantado que contém $SbCl_3$ e $SnCl_4$ em solução deverá ser dividido em duas partes. Numa parte da solução adicionar um prego limpo. O prego deve ser tratado com HCl 6 M e lavado com água antes de ser mergulhado na solução. Após o prego ter sido mergulhado na solução ela deve ser aquecida em banho-maria durante cerca de 5 minutos. A formação de um precipitado preto na superfície do prego serve para identificar antimônio. Este precipitado preto é Sb metálico formado pela redução de $SbCl_3$ pelo ferro elementar.

A existência de Sn^{2+} pode ser comprovada tratando a

solução sobrenadante com solução de $HgCl_2$. Deverá haver formação de um precipitado branco de Hg_2Cl_2 e a seguir um precipitado preto de mercúrio metálico.

$$Sn^{2+} + 2\ Cl^- + 2\ HgCl_2 \rightleftarrows SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$
$$Sn^{2+} + 2\ Cl^- + Hg_2Cl_2 \rightleftarrows SnCl_4 + 2\ Hg^o$$

Nota 1: É aconselhável usar uma mistura de 10 gotas de HCl 12 M e 8 gotas de HNO_3 16 M a fim de oxidar o As^{3+} a As^{5+}. Quando gás sulfídrico é usado em vez de tioacetamida, este tratamento é especialmente aconselhado.

SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO SUBGRUPO IVA DOS CÁTIONS DO SUBGRUPO IV B

Preparar uma mistura contendo 5 gotas de solução 0,2 M dos sais de cada um dos íons: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}. Aquecer a mistura em uma cápsula até secura e a seguir adicionar 10 gotas de HCl 12 M, 10 gotas de HNO_3 16 M e aquecer até a secura.

Adicionar cerca de 2 ml de água e depois juntar uma solução de HCl 6 M às gotas até ajustar o pH da solução em cerca de 0,5, com papel de violeta de metila (ver descrição deste procedimento na página 176). Adicionar 1 ml de tioacetamida 1 M, aquecer em banho-maria durante cerca de 5 minutos. Haverá formação de um precipitado inicialmente claro que escurece com o tempo. Retirar a solução sobrenadante. Se o pH da solução sobrenadante estiver abaixo de 0,5, o que é verificado com o papel de violeta de metila, ajustar o mesmo com solução de NaAc 2 M até o valor desejado. Se houver formação de um precipitado marrom ou amarelo isto indica que a precipitação não foi completa. Neste caso adicionar 1 ml de tioacetamida 1 M, à solução, ajustar o pH em 0,5 e aquecer em banho-maria por três minutos. Centrifugar e retirar o líquido sobrenadante.

Os precipitados devem ser lavados com 1 ml de solução de NH_4Cl 1 M e a seguir com água. Misturar os precipitados. O precipitado deve conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_5, Sb_2S_5 e SnS_2.

Adicionar ao precipitado, depois de lavado como descrito acima, 10 gotas de NaOH 3M e agitar vigorosamente cerca de 1 minuto. Centrifugar e retirar o líquido sobrenadante com uma pipeta. Deve restar um resíduo contendo os sulfetos dos cátions do subgrupo IV A: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS e devem passar para a solução os cátions do subgrupo IV B: AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SbO_4^{3-} e SnO_3^{2-}.

Tratar a seguir cada subgrupo como já foi descrito.

RESUMO DAS REAÇÕES USADAS NAS SEPARAÇÕES DE CÁTIONS DO GRUPO IV B

Reagentes	As^{3+}	As^{3+}	Sb^{3+}	Sb^{5+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2S + HCl	As_2S_3 ppt.amarelo	As_2S_5 ppt.amarelo	Sb_2S_3 ppt. alaranjado	Sb_2S_5 ppt. alaranjado	SnS ppt. castanho escuro	SnS_2 ppt.amarelo
Precipitado I + NaOH 3 M	dissolve AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-}	dissolve AsS_4^{3-} + AsO_4^{3-}	dissolve SbS_3^{3-} + SbO_3^{3-}	dissolve SbS_4^{3-} + SbO_4^{3-}	Insolúvel SnS	dissolve SnS_3^{2-} + SnO_3^{2-}
Precipitado I + HCl 12 M	As_2S_3 insolúvel	As_2S_5 insolúvel	dissolve $SbCl_3$	dissolve $SbCl_5$	dissolve $SnCl_2$	dissolve $SnCl_4$
Fe^{o} + HCl			Sb^{o} deposita sobre o ferro	Sb^{o} deposita sobre o ferro	não reage	Sn^{2+}

REAÇÕES PARA IDENTIFICAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO IV B

$AgNO_3$	Ag_3AsO_3 ppt.amarelo sol. HNO_3; sol. HNO_3	Ag_3AsO_4 ppt. castanho sol. HNO_3; sol. NH_3				
$HgCl_2$					Hg_2Cl_2 + Hg^{o} ppt.castanho	não reage

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO SUBGRUPO IV B: As^{5+}, Sb^{5+} e Sn^{4+}

As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}

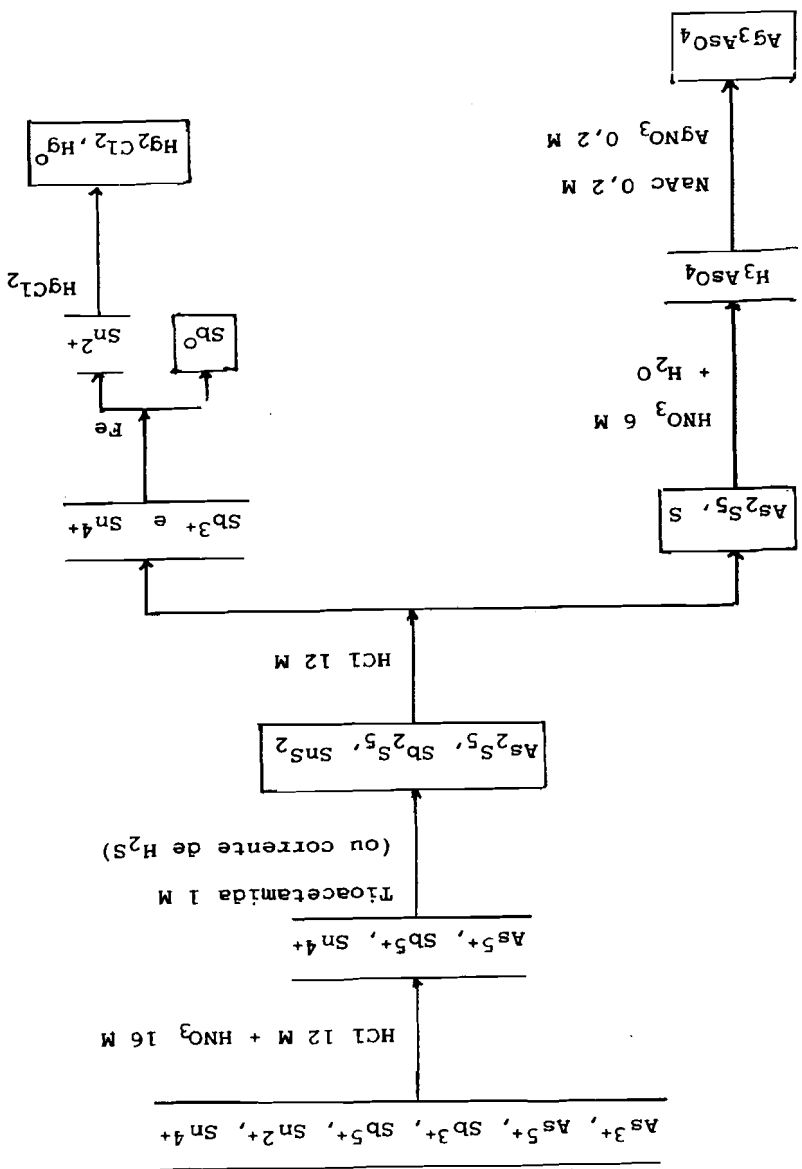
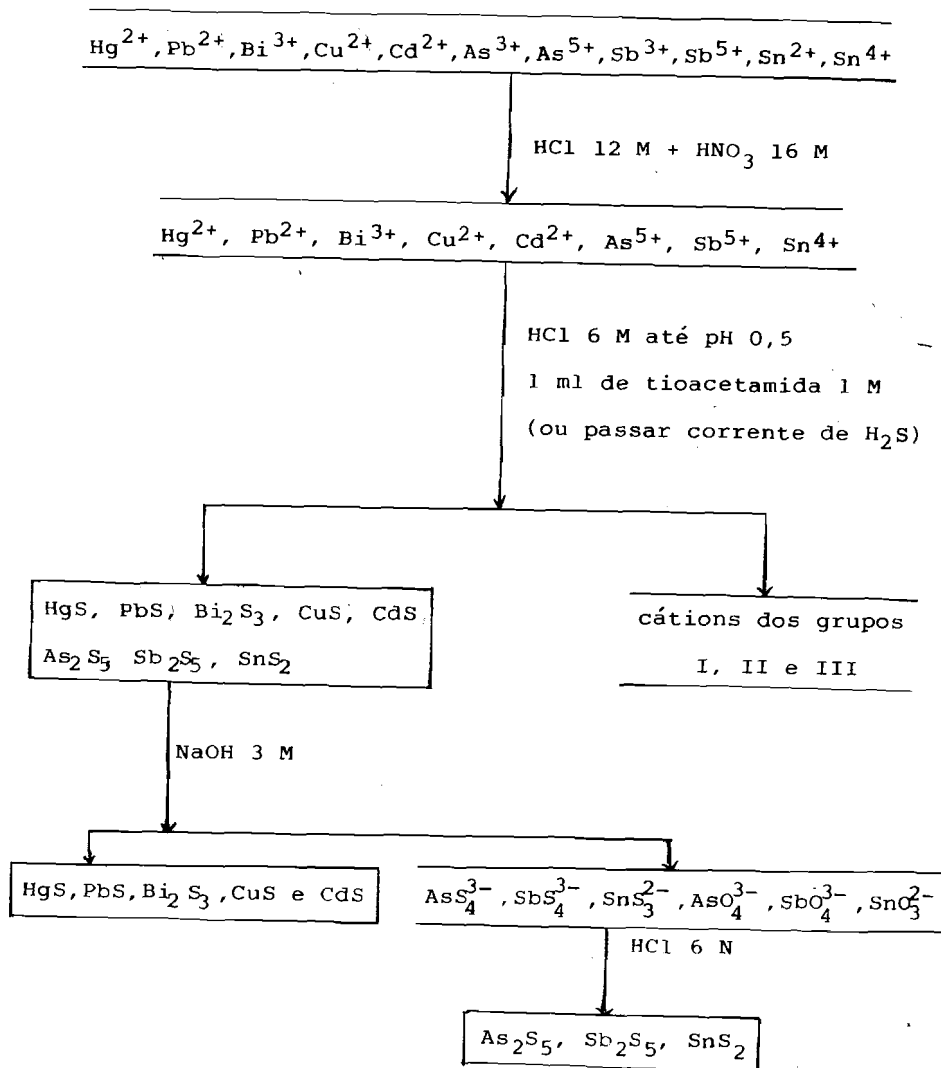
↓ HCl 12 M + HNO_3 16 M

As^{5+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}

↓ Tioacetamida 1 M (ou corrente de H_2S)

As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2

↓ HCl 12 M

- As_2S_5, S
  - ↓ HNO_3 6 M + H_2O
  - H_3AsO_4
  - ↓ NaAc 0,2 M, $AgNO_3$ 0,2 M
  - Ag_3AsO_4
- Sb^{3+} e Sn^{4+}
  - ↓ Fe
  - Sb^{o}
  - Sn^{2+}
    - ↓ $HgCl_2$
    - Hg_2Cl_2, Hg^{o}

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO IV A DOS CÁTIONS DO GRUPO IV B:

CAPÍTULO VIII

CÁTIONS DO GRUPO V: Ag^+, Pb^{2+} e Hg_2^{2+}

Os íons deste grupo são precipitados na forma de cloretos insolúveis pela adição de um ligeiro excesso de ácido clorídrico. O cloreto mercuroso é o menos solúvel dos três. O cloreto de chumbo, entretanto, tem apreciável solubilidade em água, e por isso não é completamente removido na precipitação do grupo V. A tabela VIII.1. mostra a solubilidade dos cloretos deste grupo.

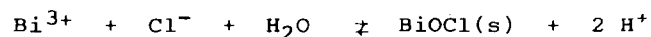
Tabela VIII.1. Solubilidade em água dos cloretos de Pb^{2+}, Ag^+ e Hg_2^{2+}

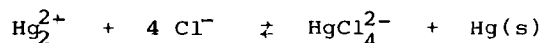
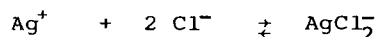
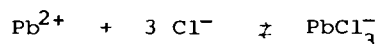
Cloreto	Solubilidade em gramas por litro à 25ºC	Solubilidade em moles por litro
Hg_2Cl_2	0,00038	0,00000081
AgCl	0,00179	0,0000125
$PbCl_2$	11,0	0,0395

O $PbCl_2$ não é muito solúvel em soluções frias, mas a sua solubilidade aumenta com o aumento de temperatura. A quantidade de íons Pb^{2+} que passa para o grupo IV, pode ser reduzida à uma quantidade mínina mediante resfriamento e usando-se excesso de HCl. Um teste positivo para Pb^{2+} neste

grupo deve também ser seguido de um teste positivo no grupo IV. Quando a quantidade de Pb^{2+} for muito baixa, pode não ocorrer precipitação de $PbCl_2$ e o teste para Pb^{2+} deve ser feito no grupo IV.

Na precipitação deste grupo, usa-se o ácido clorídrico e não cloreto de amônio ou outro cloreto solúvel, porque o HCl fornece os íons H^+ e Cl^-, já que a solução deve ser suficientemente ácida, para impedir a precipitação eventual dos oxi-cloretos de bismuto(III) e antimônio(III):

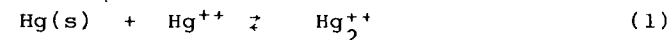
$$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \rightleftarrows BiOCl(s) + 2\,H^+$$

Necessita-se de um ligeiro excesso de HCl a fim de que a concentração dos três cátions em solução fique a mais baixa possível. Por outro lado, um excesso muito grande deve ser evitado, pois leva à formação de cloro-complexos solúveis:

$$Pb^{2+} + 3\,Cl^- \rightleftarrows PbCl_3^-$$
$$Ag^+ + 2\,Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^-$$
$$Hg_2^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftarrows HgCl_4^{2-} + Hg(s)$$

PROPRIEDADES DOS CÁTIONS DO GRUPO V

Chumbo: O chumbo forma compostos em dois estados de oxidação: +2 e +4. Com excessão do dióxido de chumbo, PbO_2, usualmente o chumbo forma compostos inorgânicos estáveis somente no estado +2. O hidróxido de chumbo, $Pb(OH)_2$, é anfótero e por isso reage com ácidos e bases fortes.

Prata: A prata forma compostos em três estados de oxidação: +1, +2 e +3, sendo +1 o estado mais comum. A prata é um elemento de transição e forma muitos íons complexos, como $Ag(NH_3)_2^+$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ e $Ag(CN)_2^-$. A prata forma também muitos compostos que tem baixa solubilidade em água.

Mercúrio: O mercúrio forma compostos em dois estados de oxidação, +1 e +2, sendo que ambos são relativamente estáveis. No estado de oxidação +1, o íon existe como um dímero $^+Hg\text{-}Hg^+$, ou Hg_2^{2+}. Os íons de mercúrio nestes dois estados de oxidação ficam em equilíbrio entre si, quando estão na presença de mercúrio metálico.

$$Hg(s) + Hg^{++} \rightleftarrows Hg_2^{++} \qquad (1)$$

A constante de equilíbrio para esta reação pode ser expressa por:

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = 81 \qquad (2)$$

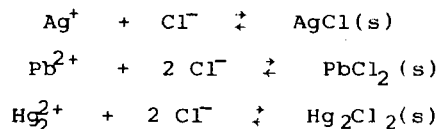
O valor de 81 para a constante de equilíbrio indica que a razão de Hg_2^{2+} para Hg^{2+} é de 81 para 1. Este fato é importante para compreender a química de alguns compostos de mercúrio, e também ilustra a importância do conhecimento de equilíbrios na interpretação de muitos fenômenos químicos.

Por exemplo, poderíamos esperar que compostos mercurosos fossem estáveis relativamente à decomposição em mercúrio metálico e compostos mercúricos. Isto é verdadeiro, a não ser quando o composto mercúrico for muito menos solúvel que o composto mercuroso. Em tais casos, a concentração do Hg^{2+} é reduzida a valores tão baixos, que o equilíbrio expresso pela equação (1) é deslocado para a esquerda, no sentido da decomposição do composto mercuroso.

REAÇÕES DE SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO V

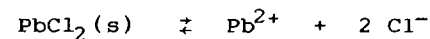
a. Reação com HCl diluído

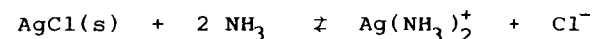
a.1. Colocar em tubos de ensaio distintos, 5 gotas de solução 0,2M de nitratos de Ag^+, Pb^{2+} e Hg_2^{2+} e adicionar HCl 6 M, gota a gota com agitação, até a precipitação ser completa:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s)$$
$$Pb^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftarrows PbCl_2(s)$$
$$Hg_2^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2(s)$$

Pegar outros três tubos de ensaio, num deles colocar 1 gota de cada solução 0,2 M de nitratos de íons do grupo do H_2S (Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} e Hg^{2+}) exceto Pb^{2+}, no outro coloque 1 gota de cada solução 0,2 M de nitratos dos íons do grupo do $(NH_4)_2S$, (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}),

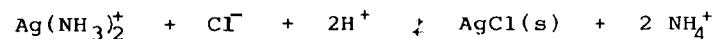
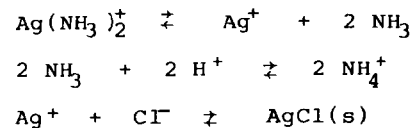
e no terceiro tubo coloque 1 gota de cada solução 0,2 M de nitratos dos íons do grupo do $(NH_4)_2CO_3$ (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Mg^{2+}). Adicionar à cada tubo HCl 6 M, como descrito acima, e observar se há formação de precipitado pela adição deste reagente.

a.2. Centrifugar os precipitados formados e dividir em duas partes . À uma parte tratar com 2 ml de água destilada, aquecer à ebulição e observar os casos em que há dissolução dos precipitados.

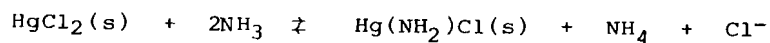
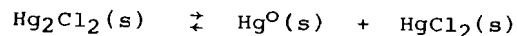
$$PbCl_2(s) \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\ Cl^-$$

a.3. À outra parte de cada precipitado, juntar às gotas NH_4OH 6M e observar os casos em que há dissolução ou mudanças de cor dos mesmos.

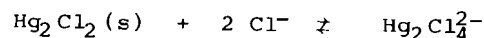
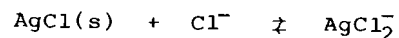
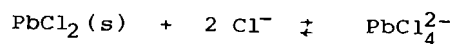
$$AgCl(s) + 2\ NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

Quando a solução do complexo $Ag(NH_3)_2^+$ é tratada com ácido nítrico, a amônia é convertida no íon amônio, NH_4^+, que não reage com o íon Ag^+ e daí o cloreto de prata precipita:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3$$
$$2\ NH_3 + 2\ H^+ \rightleftarrows 2\ NH_4^+$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s)$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows AgCl(s) + 2\ NH_4^+$$

No caso do mercúrio (I), têm-se os seguintes equilíbrios:

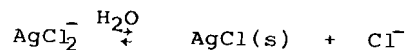
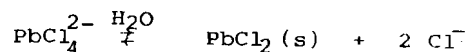
$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftarrows Hg^o(s) + HgCl_2(s)$$
$$HgCl_2(s) + 2NH_3 \rightleftarrows Hg(NH_2)Cl(s) + NH_4 + Cl^-$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2NH_3 \rightleftarrows Hg^o + Hg(NH_2)Cl(s) + NH_4^+ + Cl^-$$

a.4. Tratar uma parte dos precipitados com cerca de 10 gotas de HCl 12 M, agitar bem e aquecer. Observar os casos em que há dissolução dos precipitados.

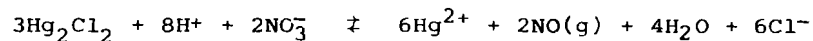
$$PbCl_2(s) + 2\,Cl^- \rightleftarrows PbCl_4^{2-}$$
$$AgCl(s) + Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^-$$
$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_4^{2-}$$

O íon $AgCl_2^-$ é pouco estável, e é necessário uma concentração muito alta de íons Cl^- para solubilizar completamente o AgCl.

Adicionar água destilada aos tubos acima, agitar e observar os casos onde haverá precipitação.

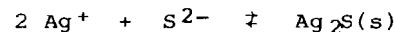
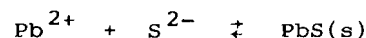
$$PbCl_4^{2-} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} PbCl_2(s) + 2\,Cl^-$$

$$AgCl_2^- \overset{H_2O}{\rightleftarrows} AgCl(s) + Cl^-$$

a.5. Testar também a solubilidade dos precipitados em HNO_3 15 M. Tratar uma pequena quantidade dos precipitados

com 10 gotas de HNO_3 15 M e aquecer.

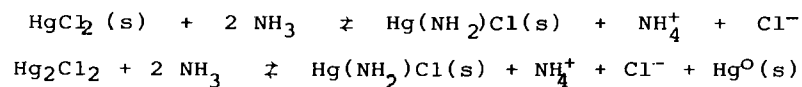
$$3Hg_2Cl_2 + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows 6Hg^{2+} + 2NO(g) + 4H_2O + 6Cl^-$$

b. Reação com H_2S

A reação do íon Pb^{2+} com H_2S já foi estudada no grupo IV. Colocar em um tubo de ensaio 3 gotas de uma solução aquosa de $AgNO_3$ 0,2M e noutro tubo, 3 gotas de uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,2 M, diluir com água até 2 ml, juntar 1 gota de HNO_3 6M e passar H_2S através da solução. Observar a coloração dos precipitados formados.

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows PbS(s)$$
$$2\,Ag^+ + S^{2-} \rightleftarrows Ag_2S(s)$$
$$Hg_2^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows HgS(s) + Hg^o(s)$$

No caso do Hg_2^{2+}, notar a diferença com relação aos íons Hg^{2+}, estudado no grupo do H_2S. Qualquer reação que favoreça a formação de compostos de Hg^{2+}, resulta no desproporcionamento dos íons Hg_2^{2+} em Hg^{2+} e Hg^o.

Para ilustrar o desproporcionamento do íon Hg_2^{2+}, considerar as reações que ocorrem quando se adiciona NH_4OH ao $HgCl_2$ e ao Hg_2Cl_2. A adição de amônia ao $HgCl_2$ resulta num precipitado branco, ao passo que a adição de amônia ao $HgCl_2$ resulta em uma substância preta e uma branca, cuja combinação leva ao aparecimento de uma cor preta ou cinza.

$$HgCl_2(s) + 2\,NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_2)Cl(s) + NH_4^+ + Cl^-$$

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_2)Cl(s) + NH_4^+ + Cl^- + Hg^0(s)$$

Como o mercúrio formado é finalmente dividido, ele apresenta uma cor negra e mascara o $Hg(NH_2)Cl$ formado.

A reação de Hg_2Cl_2 com NH_3 pode ser reescrita de tal modo que mostre claramente o desproporcionamento que ocorre.

$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons 2\,Cl^- + Hg_2^{2+}$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$Hg^0(s) + Hg^{2+}$$

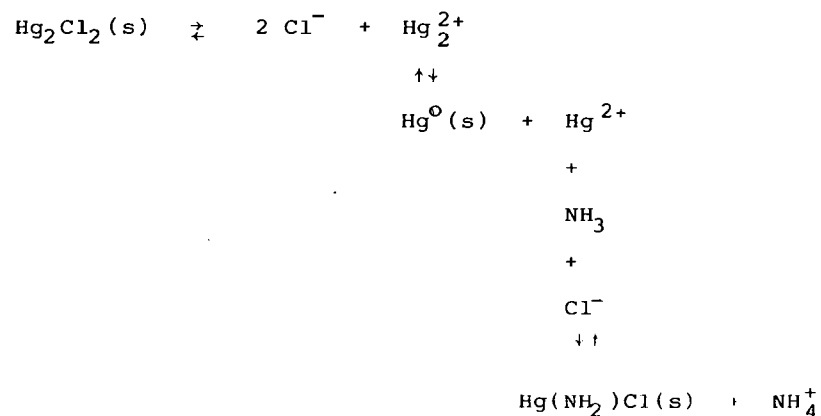
$$+$$

$$NH_3$$

$$+$$

$$Cl^-$$

$$\downarrow\uparrow$$

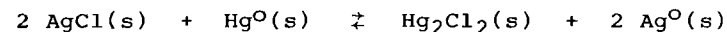
$$Hg(NH_2)Cl(s) + NH_4^+$$

Os sulfetos PbS e Ag_2S são de cor negra.

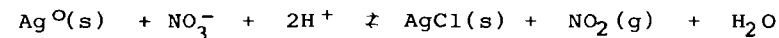
a. PRATA, Ag^+

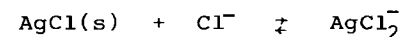
a.1. Reação de AgCl com NH_3

A identificação da prata é baseada na dissolução do AgCl em NH_3 e posterior reprecipitação pela adição de HNO_3.

Se existir uma quantidade muito grande de mercúrio na amostra sob teste, ocorrerá uma perda de pequena quantidade de íons Ag^+, devido a redução de Ag^+ à Ag^0.

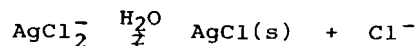
$$2\,AgCl(s) + Hg^0(s) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2\,Ag^0(s)$$

Se o teste para o íon Ag^+ apresentar dúvidas, provavelmente a prata estará no resíduo negro do tratamento com amônia. Este resíduo pode ser dissolvido com água régia (mistura de $HCl:HNO_3::3:1$). A prata é convertida novamente em AgCl,

$$Ag^0(s) + NO_3^- + 2H^+ \rightleftharpoons AgCl(s) + NO_2(g) + H_2O$$

ou, com o excesso de HCl concentrado o AgCl passa a AgCl .

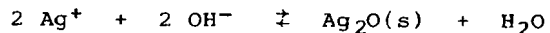
$$AgCl(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

A seguir, o excesso de HNO_3 e de HCl pode ser removido por evaporação, aquecendo-se:

$$3\ HCl(conc.) + HNO_3(conc.) \rightleftarrows NOCl(g) + Cl_2(g) + 2\ H_2O$$

Daí, a solução residual é diluída com água e o AgCl precipita.

$$AgCl_2^- \overset{H_2O}{\rightleftarrows} AgCl(s) + Cl^-$$

a.2. Reação de Ag^+ com NaOH

Colocar 5 gotas de uma solução de $AgNO_3$ 0,2 M e cerca de 5 gotas de água destilada em um tubo de ensaio, agitar e adicionar solução 4M de NaOH ou KOH até que a precipitação de óxido de prata, Ag_2O, de cor marrom escuro se complete. Centrifugar a mistura e lavar cuidadosamente o precipitado três vezes. O óxido de prata é formado como se segue:

$$2\ Ag^+ + 2\ OH^- \rightleftarrows Ag_2O(s) + H_2O$$

O óxido de prata, do mesmo modo que o AgCl, dissolve-se com facilidade em NH_4OH.

b. CHUMBO, Pb^{2+}

b.1. Reação com CrO_4^{2-}

À uma solução contendo 5 gotas de $PbNO_3$ 0,1 M e cerca de cinco gotas de água destilada, adicionar 1 gota de ácido acético 6 M e 1 gota de K_2CrO_4 1 M (ou $K_2Cr_2O_7$). A formação de um precipitado amarelo de $PbCrO_4$, indica a presença de íon Pb^{2+}.

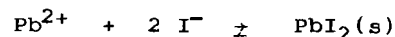
Se no teste para o íon Pb^{2+}, durante a análise de uma amostra desconhecida, formar uma pequena quantidade de precipitado amarelo, pode-se confirmar se realmente é $PbCrO_4$, adicionando-se 8 a 10 gotas de NaOH 6 M e agitando-se até dissolver. Em seguida adiciona-se ácido acético 6 M até o meio se tornar ligeiramente ácido. Se o precipitado amarelo se formar novamente, então o íon Pb^{2+} estará presente.

A explicação para tal comportamento está no fato de que um precipitado de $(BiO)CrO_4$ ou $CuCrO_4$ pode se formar em pequena quantidade, pois os íons Bi^{3+} e Cu^{2+} podem ficar adsorvidos no precipitado deste grupo da prata, e depois serem arrastados pela água quente usada para dissolver o $PbCl_2$. Posteriormente, só o $PbCrO_4$ será dissolvido pelo excesso de NaOH e precipitado pela adição de ácido acético.

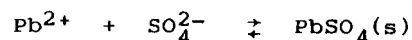
b.2. Reação com I^-

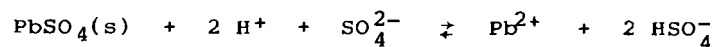
O íon Pb^{2+} poderá ser identificado através da rea-

ção com iodetos solúveis KI ou NaI. Um precipitado amarelo de PbI será formado, que é solúvel em água quente.

$$Pb^{2+} + 2\ I^- \rightleftarrows PbI_2(s)$$

b.3. Reação com SO_4^{2-}

O íon Pb^{2+} reage com SO_4^{2-} produzindo um precipitado branco de $PbSO_4$. O teste é feito adicionando-se H_2SO_4 2 M, gota a gota, lenta e cuidadosamente, à solução que deve conter o íon Pb^{2+}. O precipitado formado é solúvel em soluções de NaOH, acetato de amônio e tartarato de sódio.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4(s)$$

Deve-se tomar cuidado com a concentração do H_2SO_4 na solução teste, pois o sulfato de chumbo dissolve-se em H_2SO_4 concentrado, devido a formação de HSO_4^-.

$$PbSO_4(s) + 2\ H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\ HSO_4^-$$

Esta reação pode sofrer a interferência de íons Ba^{2+}, que também reagem com SO_4^{2-}, dando um precipitado branco de $BaSO_4$. No entanto, o $BaSO_4$ pode ser diferenciado do $PbSO_4$ pela reação com acetato de amônio. O $PbSO_4$ é solúvel em solução de $NH_4C_2H_3O_2$, devido à formação do complexo $Pb(C_2H_3O_2)_4^{2-}$, enquanto que o $BaSO_4$ permanece inalterado.

c. MERCÚRIO, Hg_2^{2+}

c.1. Reação de Cloreto Mercuroso com Amônia Aquosa

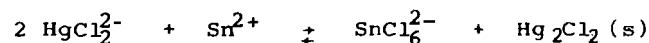
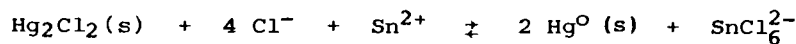
A reação de cloreto mercuroso com amônia, conforme já foi visto, produz o precipitado cinza ($Hg^o + HgNH_2Cl$), e é um teste positivo para os íons Hg_2^{2+}.

c.2. Reação com $SnCl_2$

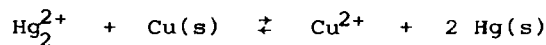
Se houver qualquer dúvida a respeito da presença de Hg_2^{2+}, quanto ao teste relativo ao ítem anterior, pode-se fazer o seguinte teste:

Centrifugar o precipitado contendo as substâncias escuras que se supõem ser $Hg^o + HgNH_2Cl$. Lavar o precipitado com cerca de duas porções de 1 ml de água destilada, através de centrifugação. Desprezar a água, juntar 3 gotas de HNO_3 6 M e 8 gotas de HCl 6 M. Aquecer cuidadosamente até solubilizar completamente o resíduo. Continuar a evaporar a solução com cuidado, até se obter um volume mínimo (correspondente à cerca de três gotas), para eliminar o HNO_3. Diluir à 1 ml com água. Se houver alguma turvação, centrifugar e usar o líquido sobrenadante no teste. Ao líquido claro, adicionar 2 gotas de $SnCl_2$ 0,1 M. Um precipitado branco ou cinza, ou mesmo uma turvação, confirma a presença de Hg_2^{2+} na solução:

$$2\ HgCl_2^{2-} + Sn^{2+} \rightleftarrows SnCl_6^{2-} + Hg_2Cl_2(s)$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 4\ Cl^- + Sn^{2+} \rightleftarrows 2\ Hg^0(s) + SnCl_6^{2-}$$

c.3. <u>Redução de Hg_2^{2+} com Cobre</u>

O íon mercuroso também pode ser identificado pela reação com cobre metálico. Quando uma lâmina de cobre é colocada em uma solução neutra ou levemente ácida de nitrato mercuroso, mercúrio metálico se depositará sobre ela, adquirindo um aspecto prateado:

$$Hg_2^{2+} + Cu(s) \rightleftarrows Cu^{2+} + 2\ Hg(s)$$

SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO V

Procedimento para a Separação e Identificação de Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}

Colocar em um tubo de ensaio cerca de 10 gotas de solução 0,2 M de nitratos de cátions deste grupo, adicionar cerca de 10 gotas de HCl 6 M, agitar e centrifugar. Decantar e verificar se a precipitação foi completa pela adição de 1 gota de HCl 6 M ao líquido sobrenadante. Lavar o precipitado com 2 ml de água contendo 3 gotas de HCl 6 M. Agitar bem. Centrifugar e desprezar o líquido sobrenadante, se se tratar de uma análise contendo íons dos demais grupos, transferir para outro tubo de ensaio. Repetir o procedimento de lavagem do precipitado do mesmo modo. Chamar esse precipitado de <u>Precipitado I</u>.

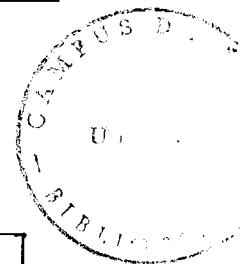
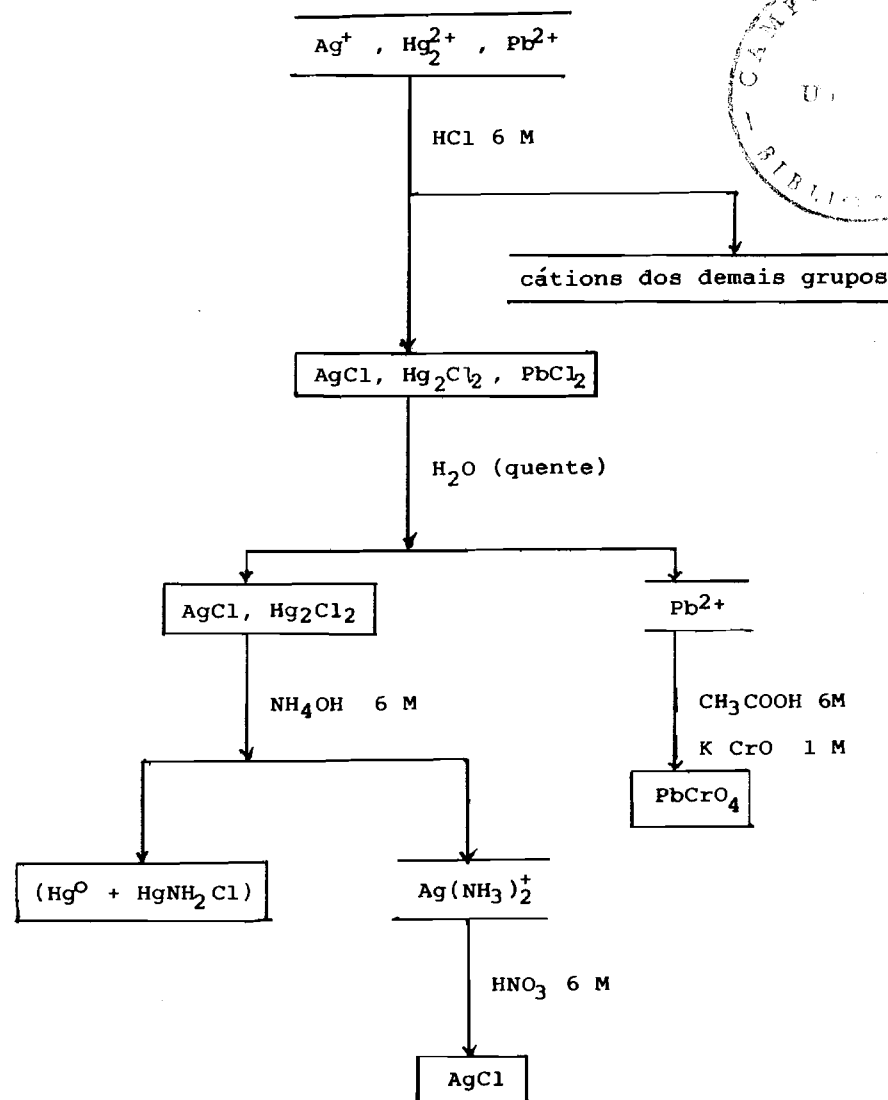
Ao <u>Precipitado I</u>, que pode conter os cloretos do Grupo V, adicionar cerca de 4 ml de água destilada. Aquecer em banho-maria pelo menos durante três minutos, agitando constantemente. Centrifugar rapidamente e decantar o líquido sobrenadante, que pode conter Pb^{2+}, em um tubo de ensaio, adicionando-se a seguir 2 gotas de ácido acético 6 M e 4 gotas de K_2CrO_4 1 M. A formação de um precipitado amarelo de $PbCrO_4$ confirma a presença de Pb^{2+}. A centrifugação pode auxiliar a identificação do sólido, pois a fase líquida é de cor alaranjada. O precipitado que eventualmente restar nesta etapa após a adição de água destilada e aquecimento em banho-maria, pode ser chamado de <u>Precipitado II</u>, e pode conter AgCl e Hg_2Cl_2.

Lavar o <u>Precipitado II</u> com 4 ml de água destilada e aquecer em banho-maria. Centrifugar e testar o Pb^{2+} no líquido sobrenadante. Continuar a lavagem até que não ocorra nenhuma reação positiva para Pb^{2+}. Ao precipitado lavado adicionar cerca de 2 ml de NH_3 6 M e agitar bem. O aparecimento de um precipitao de cor negra ou cinza-escuro indica a presença de Hg_2^{2+}. Centrifugar e decantar o líquido sobrenadante, que pode conter $Ag(NH_3)_2^+$, em um tubo de ensaio. A presença de Ag pode ser confirmada pela adição à esse líquido de cerca de 3 ml de HNO_3 6 M. Verificar com papel tornassol se a solução está ácida. A formação de um precipitado branco de AgCl indica a presença de Ag^+.

RESUMO DAS REAÇÕES USADAS NAS SEPARAÇÕES DOS CÁTIONS DO GRUPO V

Reagente	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	AgCl ppt. bco	Hg_2Cl_2 ppt. bco	$PbCl_2$ ppt.bco
Aquecimento da suspensão obtida no teste anterior	AgCl	Hg_2Cl_2	solúvel
NH_3	solúvel $Ag(NH_3)_2^+$	$Hg(NH_2)Cl + Hg^o$ ppt. castanho	$Pb(OH)_2$ ppt. bco

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO V:

CAPÍTULO IX

PRINCÍPIO DA ANÁLISE DE ÂNIONS

Na análise de ânions, estes íons não são subdivididos em grupos como no caso dos cátions.

Na prática a amostra que vai ser analisada é submetida a uma série de "testes prévios" com o objetivo de eliminar alguns ânions com base na cor da amostra, na sua solubilidade em água, no valor do pH desta solução, em reações com certos compostos específicos como $AgNO_3$ e $BaCl_2$ e ainda nos resultados da própria análise de cátions. Por exemplo, se for confirmada a presença de íons Pb^{2+} pela análise dos cátions e nota-se que a amostra é solúvel em água, então o íon SO_4^{2-} não estará presente.

As informações obtidas por estes testes muitas vezes são suficientes para confirmar ou eliminar a presença de vários ânions e em seguida realizar os testes específicos para aqueles que não foram eliminados definitivamente.

À medida que aumenta o número de espécies (cátions e ânions) na amostra, maior será a probabilidade da existência de pares de íons que formarão sais insolúveis e será menos provável de que o sólido seja solúvel em água ou até mesmo em ácidos. Por exemplo, o cátion Ag^+ e os ânions Cl^-, Br^-, I^- e S^{2-} nunca serão encontrados juntos numa solução ácida. Também os íons Pb^{2+} e Ba^{2+} não podem coexistir com

SO_4^{2-} numa solução ácida, mas numa solução fortemente alcalina, onde o chumbo se encontra na forma de íon $HPbO_2^-$, o SO_4^{2-} pode coexistir.

Ainda que numa solução alcalina a maioria dos ânions possam coexistir, a acidulação causará a perda de alguns íons, como por exemplo, o S^{2-} e CO_3^{2-} que são removidos produzindo H_2S e CO_2, respectivamente.

TESTES PRÉVIOS PARA ÂNIONS

Como já discutido anteriormente estes testes prévios servirão para dar indicações a respeito da presença ou da ausência de certos ânions na amostra. Entretanto a presença ou ausência destes devem ser confirmados pelos testes específicos de cada ânion descritos mais adiante.

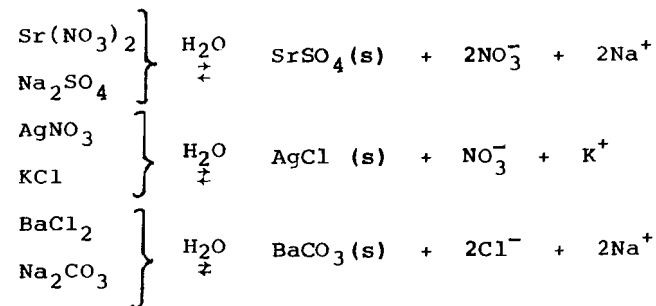
a.1. Solubilidade da Amostra

Colocar uma pequena quantidade de amostra sólida num tubo de ensaio e adicionar água. Agitar e aquecer. Se ficar alguma substância sem dissolver pode significar $SrSO_4$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $AgCl$, $BaCO_3$, etc...

O estudante deve lembrar-se de que estes sais não devem existir necessariamente na amostra como tal, mas formam-se a partir de outros no instante de solubilizá-los:

$$\left.\begin{matrix} Sr(NO_3)_2 \\ Na_2SO_4 \end{matrix}\right\} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} SrSO_4(s) + 2NO_3^- + 2Na^+$$

$$\left.\begin{matrix} AgNO_3 \\ KCl \end{matrix}\right\} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} AgCl\ (s) + NO_3^- + K^+$$

$$\left.\begin{matrix} BaCl_2 \\ Na_2CO_3 \end{matrix}\right\} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} BaCO_3(s) + 2Cl^- + 2Na^+$$

a.2. pH da Solução Aquosa da Amostra

Determinar o pH aproximado da solução usando uma tira de papel indicador universal.

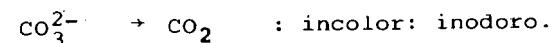
Um $pH < 2$ indica a presença de HSO_4^- ou ácidos livres.

Um $pH > 10$ indica a presença de íons CO^{2-}, S^{2-} ou PO_4^{3-}.

Não usar o extrato com soda para este teste, pois ele contém excesso de Na_2CO_3 o que dá uma reação fortemente alcalina.

a.3. Tratamento com Ácido Sulfúrico Concentrado

Quando determinados sais são tratados com H_2SO_4 concentrado a quente, ocorrem reações características que dão informações adicionais com respeito à possível presença de um ânion na amostra. Abaixo são apresentados os produtos das reações de vários ânions com ácido sulfúrico concentrado.

$CO_3^{2-} \rightarrow CO_2$: incolor: inodoro.

$NO_2^- \rightarrow NO$: incolor: torna-se marrom em contato com o ar.

(NO_2) : marrom, odor picante.

$S^{2-} \rightarrow H_2S$: incolor: odor de ovo podre; em contato com uma tira de papel umidecida com solução de acetato de chumbo, ocasiona a formação de uma mancha negra de PbS.

$F^- \rightarrow H_2F_2$: incolor, corroe o vidro.

$I^- \rightarrow I_2$: violeta.

$Br^- \rightarrow Br_2$: marrom.

$Cl^- \rightarrow HCl$: incolor; odor picante.

$NO_2^- \rightarrow NO_2$: marrom; odor picante.

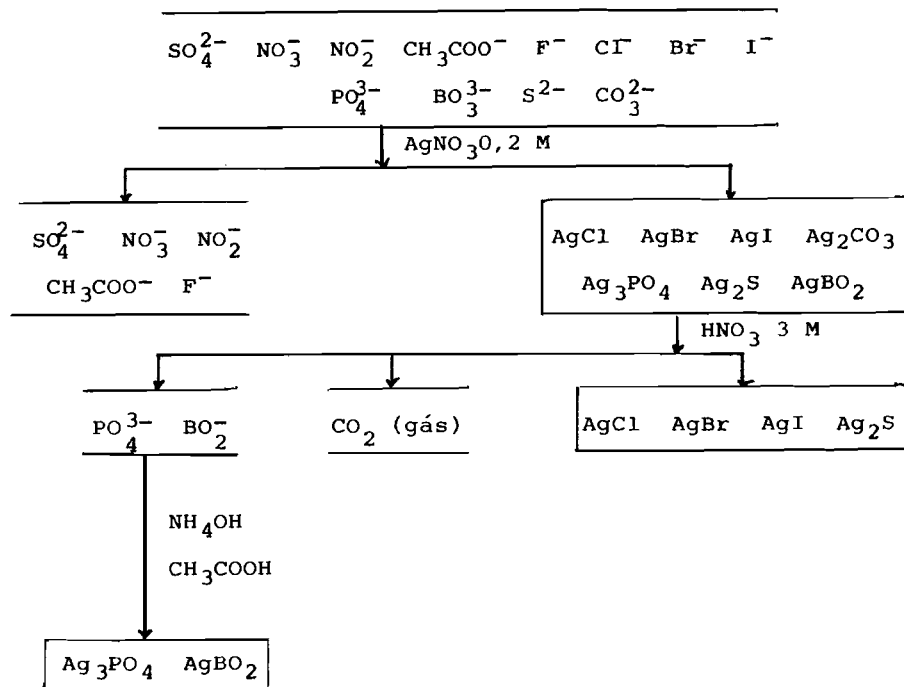
$CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$: incolor; odor de vinagre.

Sulfatos, boratos e fosfatos não apresentam evidências de reação quando aquecidos na presença de H_2SO_4 concentrado.

Colocar uma pequena quantidade da amostra sólida (com a ponta de uma espátula pequena) em um tubo de ensaio e adicionar uma ou duas gotas de H_2SO_4 concentrado (18 M). Aquecer cuidadosamente e anotar o que é observado. Quando uma mistura de sais são tratadas com H_2SO_4, o resultado pode ser um tanto indefinido, pois as reações de um sal podem mascarar completamene outras reações.

Deste modo, se a mistura contém iodeto, o vapor violeta do iôdo liberado pode encobrir a presença de gases provenientes de outros ânions, como por exemplo, NO_2^- e Br^-.

No caso de amostras simples, os resultados podem ser úteis e por isso justifica-se o uso deste teste.

a.4. <u>Tratamento de uma Solução Aquosa da Amostra com Nitrato de Prata</u>

a.4.1. Se a mistura sólida for solúvel em água, colocar uma pequena quantidade do sal em um tubo de ensaio, adicionar aproximadamente 1 ml de água e depois 5 a 6 gotas de uma solução de $AgNO_3$ 0,2 M. Se não ocorrer a formação de nenhum precipitado, então os íons Cl^-, Br^-, I^-, CO^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-} e BO_3^{3-} estarão ausentes. Se houver formação de um precipitado

qualquer um dos ânions que precipitam com a prata podem estar presentes e até mesmo aqueles que não precipitam, pois nada pode-se afirmar sobre eles.

Se o precipitado obtido for branco puro, então Br^-, I^-, S^{2-} e PO_4^{3-} estarão ausentes, mas podem estar presentes AgCl, Ag_2CO_3 ou $AgBO_2$ ou uma mistura deles. Por outro lado se o precipitado for amarelo, pode ser Br^-, I^-, PO_4^{3-} e neste caso não se pode descartar da presença de possíveis precipitados brancos. Finalmente, se o precipitado for preto, indica seguramente o S^{2-}, mas este precipitado mascara todos os outros, deixando-os então indefinidos.

a.4.2. Centrifugar e decantar o sobrenadante. Lavar o precipitado com um pouco de água, no próprio tubo. Após centrifugar e decantar novamente, tratar o precipitado com algumas gotas de HNO_3 3 M e agitar. Se o precipitado dissolver completamente, os íons Cl^-, Br^-, I^- e S^{2-} estão ausentes, podendo estar presentes CO_3^{2-}, PO_4^{2-} ou BO_3^{3-}. Se a dissolução for parcial, então pelo menos um dos íons Cl^-, Br^-, I^- ou S^{2-} deve estar presente. Neste ponto, centrifugar e decantar o líquido sobrenadante para outro tubo. Neutralizar com cuidado, usando NH_4OH concentrado e agitando. Adicionar ácido acético 5 M até a solução tornar-se levemente ácida e a seguir adicionar algumas gotas de $AgNO_3$ 0,2 M. Poderá ocorrer a precipitação do Ag_3PO_4 (amarelo) ou do $AgBO_2$ (branco). Lembrar que aqui não deve existir mais CO_3^{2-}, mesmo que ele estivesse presente na amostra, pois neste caso mesmo já teria sido decomposto pelo ácido nítrico.

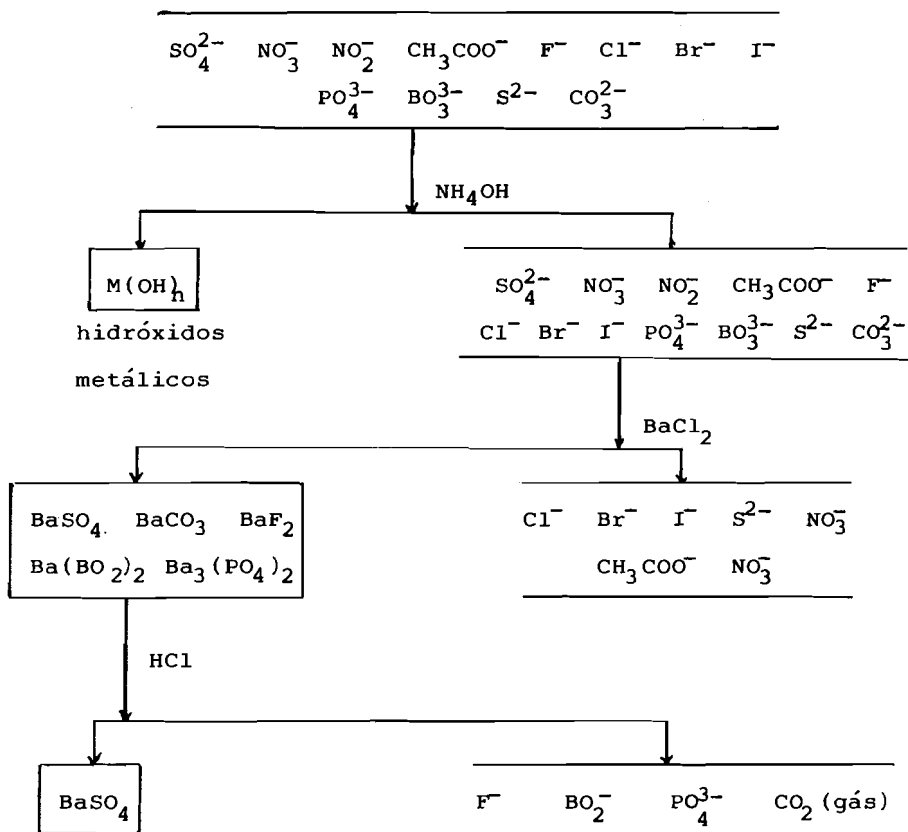
Se a amostra não for totalmente solúvel em água deve-se usar o "extrato com soda". Colocar aproximadamente 1 ml da extrato em um tubo de ensaio, adicionar HNO_3 3 M até o meio ácido (para decompor todo carbonato introduzido) e depois 5 a 6 gotas de $AgNO_3$ 0,2 M. Se não precipitar nada, então os íons Cl^-, Br^-, I^- e S^{2-} estão ausentes. Se houver formação de algum precipitado pode-se ter AgCl, AgBr, AgI ou Ag_2S dependendo da cor do mesmo.

Com as observações feitas neste teste será possível concluir alguma coisa a respeito da presença ou ausência de determinados ânions na amostra.

a.5. <u>Tratamento de uma Solução Aquosa da Amostra com Cloreto de Bário</u>

Para este teste deve-se considerar novamente a solubilidade da amostra. A água, sem dúvida nenhuma é o solvente mais adequado, mas nem sempre resolve o problema. Se a amostra for insolúvel em água, pode-se fazer um tratamento da amostra sólida com uma solução saturada de Na_2CO_3. A seguir aquecer, decantar e tratar o líquido separado com HNO_3 3 M, para decompor todo carbonato. Esta solução será então usada para o teste com $BaCl_2$.

Deve o estudante notar que nem sempre uma amostra insolúvel em água deve ser tratada com Na_2CO_3. Eventualmente, se a amostra contém somente ânions de ácidos fracos, será suficiente o tratamento com um ácido forte como HCl 6 M ou HNO_3 6 M, para dissolvê-la. Para se usar esta solução,

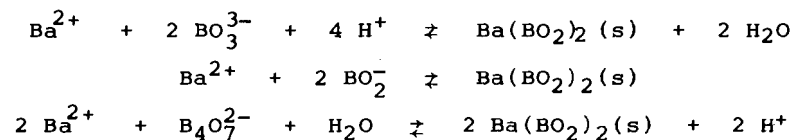
assim preparada, no teste com $BaCl_2$, não se deve neutralizá-la com NH_4OH, pode-se outrossim tratá-la diretamente com gotas de $BaCl_2$ e lembrar que o único sal de bário insolúvel nestas condições é o $BaSO_4$. É claro que uma parte da solução poderá ser neutralizada e tratada pelo procedimento proposto.

Na prática, se a amostra for solúvel em água usa-se a solução aquosa, mas se não for solúvel em água, deve-se dissolvê-la por um dos modos propostos anteriormente. Colocar aproximadamente 0,5 a 1 ml dessa solução num tubo de ensaio, a alcalinizar com NH_4OH 5 M. Neste ponto poderá ocorrer a precipitação de alguns hidróxidos metálicos, que devem ser centrifugados e decantados. Usar só o líquido sobrenadante que será transferido para outro tubo limpo. Tratar esta solução com $BaCl_2$ 0,2 M. A formação de qualquer precipitado indica a presença de um ou mais dos seguintes ânions: SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, BO_2^- ou F^-. Novamente centrifugar e transferir o líquido para outro tubo. A seguir adicionar gotas de HCl 2 M sobre o precipitado e agitar. Se ocorrer uma dissolução completa do precipitado fica comprovada a ausência de íons SO_4^{2-}. No entanto, se a solubilização não for completa, fica comprovada a presença de sulfato na amostra.

É importante que o estudante observe que o boro pode estar presente na amostra na forma de metaborato (BO_2^-), e ortoborato (BO_3^{3-}) ou mesmo como tetraborato ($B_4O_7^{2-}$), mas será sempre precipitado como metaborato, $Ba(BO_2)_2$.

$$Ba^{2+} + 2\ BO_3^{3-} + 4\ H^+ \rightleftarrows Ba(BO_2)_2\,(s) + 2\ H_2O$$

$$Ba^{2+} + 2\ BO_2^- \rightleftarrows Ba(BO_2)_2\,(s)$$

$$2\ Ba^{2+} + B_4O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\ Ba(BO_2)_2\,(s) + 2\ H^+$$

TESTES ESPECÍFICOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE ÂNIONS

Após a realização dos testes prévios para os ânions, a possibilidade de presença de alguns deles é definitivamente eliminada, no entanto a presença ou ausência de outros não fica bem estabelecida. Sendo assim, torna-se necessário testá-los por meio de algumas reações específicas. Quando faz-se estes testes deve-se lembrar que existe alguma interferência. Por exemplo, íons brometo e iodeto interferem no teste para cloreto. Os íons iodeto interferem no teste para brometo, nitrito e nitrato.

a.1. Provas Diretas

Algumas reações para identificação de ânions podem ser realizadas diretamente na amostra original e por esta razão são chamadas provas diretas.

Podem ser testadas diretamente na amostra original os ânions: CO^{2-}, F^-, BO^{3-}, S^{2-} e CH_3COO^-. O teste para identificação do íon NH_4^+ também pode ser realizado diretamente na amostra original.

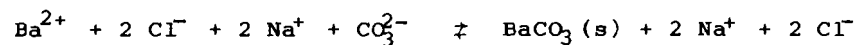
a.2. Extrato com Soda

É sabido que certos cátions podem interferir nas reações de identificação dos ânions. Assim por exemplo, a reação de identificação de íons nitrato envolve a adição, à amostra a analisar, soluções de ácido sulfúrico e sulfato

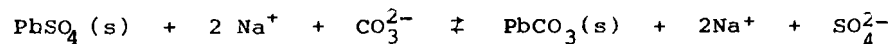
de ferro (II). Neste caso se a solução a ser testada contém íons Ba^{2+} haverá precipitação de $BaSO_4$ que irá atrapalhar a reação de identificação de nitrato.

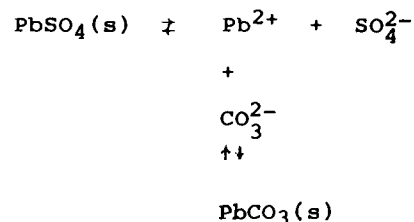
Por esta razão para se ter condições adequadas para se realizar as reações de identificação dos ânions é desejável que os mesmos estejam na forma de sais de sódio ou potássio. Estes cátions não interferem nas reações utilizadas para se testar a presença dos ânions.

Na prática a eliminação dos cátions pode ser feita tratando-se a amostra a analisar com uma solução de Na_2CO_3. Com este tratamento os cátions são precipitados na forma de carbonato, carbonato básico ou hidróxidos e os ânions ficam em solução. Esta solução é normalmente conhecida como "extrato com soda". No caso de sais solúveis ocorre simplesmente a precipitação do cátion. Assim se tivermos uma solução de $BaCl_2$ e tratarmos com uma solução de Na_2CO_3 ocorrerá a reação:

$$Ba^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3(s) + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$$

Neste caso o Ba^{2+} é precipitado como $BaCO_3$ enquanto tem-se em solução íons Na^+ e íons Cl^-.

No caso de sais insolúveis, entretanto, ocorre uma reação de transposição. Assim quando se trata o sal insolúvel, $PbSO_4$ com solução de Na_2CO_3 ocorre a reação:

$$PbSO_4(s) + 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows PbCO_3(s) + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Os dois equilíbrios de solubilidade simultâneos podem ser escritos:

$$PbSO_4(s) \rightleftarrows Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$+$$
$$CO_3^{2-}$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$PbCO_3(s)$$

Notar que os íons SO_4^{2-} e CO_3^{2-} estão competindo pelos íons Pb^{2+}. Nos dois equilíbrios envolvidos a concentração dos íons Pb^{2+} tem um único valor.

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{SO} = 1,9x10^{-8}$$
$$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{SO} = 1,6x10^{-13}$$

$$\frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]} = \frac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{1,9x10^{-8}}{1,6x10^{-13}} = 1,2 \times 10^5$$

Na prática a concentração do íon CO_3^{2-} é aproximadamente 1,5 M. A concentração máxima de íons SO_4^{2-} que podem existir nesta solução será dada por:

$$[SO_4^{2-}] = 1,2x10^5 . [CO_3^{2-}]$$
$$[SO_4^{2-}] = (1,2x10^5)x1,5 = 1,8x10^5 M$$

Portanto é óbvio que ao ferver-se a amostra com Na_2CO_3 todo o SO_4^{2-} deverá estar em solução.

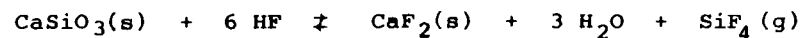
Existem alguns sais, como AgCl, CuS, etc., que não serão removidos pelo Na_2CO_3, pois são mais insolúveis do que seus respectivos carbonatos. Nestes casos deve-se lançar mão de outros meios para solubilizá-los, a fim de ter os ânions em solução.

Na prática, colocar aproximadamente 1g de amostra sólida num béquer de 250 ml, adicionar 2 a 3g de Na_2CO_3 sólido, mais 20 ml de água e ferver por 10 a 15 minutos. A seguir decantar o precipitado e no extrato fazer os testes para os íons Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^- e PO_4^{3-}.

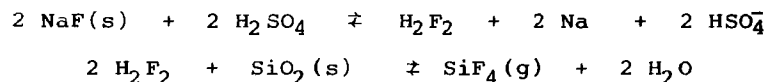
Lembrar que para o teste de cloreto, no extrato, deve-se juntar antes o HNO_3 até o meio ficar ácido, eliminando assim todo CO_3^{2-} na forma de CO_2. A seguir colocar o $AgNO_3$. Se não for eliminado todo o CO_3^{2-}, haverá formação de um precipitado branco de Ag_2CO_3.

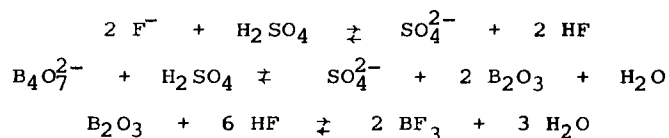
REAÇÃO PARA ÍONS FLUORETO, F^-

Este teste simples baseia-se numa propriedade do ácido fluorídrico que é sua capacidade de atacar o vidro, ou mais precisamente reagir com SiO_2 e silicatos em geral.

$$SiO_2(s) + 4\ HF \rightleftarrows SiF_4(g) + 2\ H_2O$$
$$CaSiO_3(s) + 6\ HF \rightleftarrows CaF_2(s) + 3\ H_2O + SiF_4\ (g)$$

Colocar num cadinho de chumbo uma pequena quantidade de NaF sólido e cerca de 10 gotas de ácido sulfúrico con-

centrado. Tampar o cadinho com uma lâmina de vidro. Colocar o cadinho numa tela de amianto, aquecer e observar a corrosão do vidro.

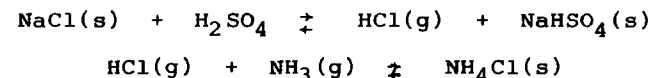
$$2\ NaF(s) + 2\ H_2SO_4 \rightleftarrows H_2F_2 + 2\ Na + 2\ HSO_4^-$$
$$2\ H_2F_2 + SiO_2(s) \rightleftarrows SiF_4(g) + 2\ H_2O$$

É interessante considerar que os íons Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+} formam sais praticamente insolúveis com fluoreto. Isto pode fornecer informações adicionais durante a análise da amostra. O íon borato pode mascarar este teste devido a formação de BF_3.

$$2\ F^- + H_2SO_4 \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2\ HF$$
$$B_4O_7^{2-} + H_2SO_4 \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2\ B_2O_3 + H_2O$$
$$B_2O_3 + 6\ HF \rightleftarrows 2\ BF_3 + 3\ H_2O$$

REAÇÕES PARA ÍONS CLORETO, Cl^-

a. Reação com H_2SO_4 Concentrado

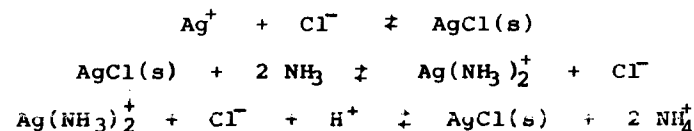
Colocar uma pequena quantidade de NaCl sólido num tubo de ensaio e adicionar cerca de 5 a 6 gotas de H_2SO_4 concentrado. Colocar uma tira de papel de tornassol azul ou uma barra de vidro umidecida com amônia na boca do tubo e observar a mudança de cor do papel ou a formação de fumaças

brancas de NH_4Cl, respectivamente.

$$NaCl(s) + H_2SO_4 \rightleftarrows HCl(g) + NaHSO_4(s)$$
$$HCl(g) + NH_3(g) \rightleftarrows NH_4Cl(s)$$

b. Reação com Íons Prata, Ag^+

b.1. Colocar 4 a 5 gotas de uma solução de NaCl 0,2 M em um tubo de ensaio e adicionar algumas gotas de solução de $AgNO_3$ 0,2 M. Deverá haver a formação de um precipitado branco. Outros ânions também formam precipitados com íons Ag^+ nestas condições.

b.2. Colocar cerca de 4 a 5 gotas da solução de NaCl 0,2 M em um tubo de ensaio, juntar 1 a 2 gotas de HNO_3 6 M (a solução deverá estar ácida). Adicionar, em seguida, algumas gotas da solução de $AgNO_3$ 0,2 M. Deverá observar-se a formação do mesmo precipitado branco. Centrifugar e desprezar o líquido sobrenadante. Tratando-se o precipitado com algumas gotas de NH_4OH 0,5 M, o sólido deverá dissolver-se. Acidulando-se esta solução com HNO_3 6 M o precipitado deve formar-se novamente.

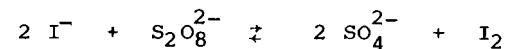
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s)$$
$$AgCl(s) + 2\ NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$
$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + H^+ \rightleftarrows AgCl(s) + 2\ NH_4^+$$

Repetir as operações b.1. e b.2. com soluções dos íons SO_4^{2-}, NO_2^- e CO_3^{2-}, Br^-, I^- e S^{2-}. Deverá observar-se que íons brometo, iodeto e sulfeto interferem já que AgBr, AgI e Ag_2S também são insolúveis em meio ácido. Portanto, para que se possa tirar conclusões definitivas com respeito à presença ou ausência de íons cloreto, os íons interferentes devem ser removidos de acordo com os procedimentos descritos abaixo.

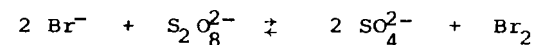
Íons S^{2-} podem ser removidos fervendo-se a solução contendo gotas de H_2SO_4 2 M até não haver mais desprendimento de H_2S, que pode ser testado com um papel de filtro umidecido com uma solução de acetato de chumbo.

A separação e identificação dos íons Cl^-, Br^- e I^- pode ser feita pelo seguinte procedimento: colocar 15 a 20 gotas da solução a ser testada em um tubo de ensaio, adicionar 5 gotas de ácido acético 5 M e mais 20 a 30 gotas de água e agitar para homogeneizar. A seguir, adicionar uma pequena quantidade (ponta de espátula) de perssulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e aquecer cuidadosamente. O desprendimento de um gás violeta indica a presença de iodeto. Continuar fervendo a solução até eliminar todo iôdo, colocando mais água para manter sempre o volume constante. Verificar se o iodeto foi completamente eliminado, adicionando-se mais alguns cristais de $K_2S_2O_8$ e mais 2 gotas de HAc 5 M. Quando todo iodeto for completamente removido, adicionar 15 a 20 gotas de H_2SO_4 2 M e mais uma pequena quantidade de $K_2S_2O_8$ e aquecer à ebulição. O desprendimento de um gás marrom indica a presença de brometo. Ferver a solução até que todo o

bromo seja liberado mantendo-se o volume de água constante. Verificar se todo brometo foi oxidado, adicionando-se alguns cristais de $K_2S_2O_8$ e mais duas gotas do H_2SO_4 2 M. Quando todo o brometo tiver sido removido, resfriar a solução em água de torneira, elevar o volume com água até cerca de 2 ml e juntar 2 a 3 gotas de HNO_3 6 M e adicionar 2 a 3 gotas de $AgNO_3$ 0,1 M. A formação de um precipitado branco de AgCl indica a presença do íon cloreto.

O fundamento deste procedimento está baseado no fato de que o $K_2S_2O_8$, em meio de ácido acético, oxida os íons iodeto, mas não íons brometo e cloreto.

$$2\,I^- + S_2O_8^{2-} \rightleftarrows 2\,SO_4^{2-} + I_2$$

Por outro lado, na presença de um ácido forte (H_2SO_4) o $K_2S_2O_8$ oxida íons iodeto e brometo, mas não íons cloreto.

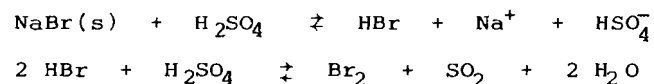
$$2\,Br^- + S_2O_8^{2-} \rightleftarrows 2\,SO_4^{2-} + Br_2$$

Deve-se tomar cuidado para não realizar um aquecimento excessivo após a remoção do brometo, pois parte do cloreto pode ser oxidado a cloro e consequentemente a sensibilidade para o teste de cloreto ficará prejudicada.

REAÇÕES PARA ÍONS BROMETO; Br^-

a. Reação com H_2SO_4 Concentrado

Quando se trata a amostra sólida de brometos com H_2SO_4 concentrado ocorre o desprendimento de HBr que é parcialmente oxidado a Br_2 (gás marrom) pelo ácido sulfúrico.

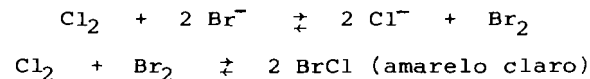
Colocar uma pequena porção de NaBr sólido num tubo de ensaio, adicionar cerca de 5 a 6 gotas de H_2SO_4 concentrado e aquecer com cuidado. Deverá haver desprendimento de um gás marrom.

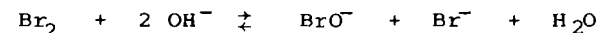
$$NaBr(s) + H_2SO_4 \rightleftarrows HBr + Na^+ + HSO_4^-$$
$$2\ HBr + H_2SO_4 \rightleftarrows Br_2 + SO_2 + 2\ H_2O$$

b. Reação com Água de Cloro

Este teste baseia-se nos diferentes valores dos potenciais de eletrodo do par Br_2/Br^- ($E^o = +1,07V$) e Cl_2/Cl^- ($E^o = +1,36V$). Sendo assim, os íons Br^- são oxidados pelo Cl_2. Na prática se utiliza a água de cloro (solução aquosa de Cl_2).

Colocar 3 a 4 gotas de uma solução de NaBr 0,2 M em um tubo de ensaio, adicionar 1 a 2 gotas de H_2SO_4 2 M (até o meio ficar ácido) e mais 5 a 6 gotas de clorofórmio ou tetracloreto de carbono. Juntar água de cloro, gota a gota,

agitando-se após a adição de cada gota. A fase orgânica deverá tornar-se amarelo-alaranjada na presença de íons brometo. Continuando-se a adição de água de cloro deverá haver um descoramento da fase orgânica.

$$Cl_2 + 2\ Br^- \rightleftarrows 2\ Cl^- + Br_2$$
$$Cl_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\ BrCl \text{ (amarelo claro)}$$

Este teste é feito em meio ácido, pois em meio alcalino, bromo se desproporciona em brometo e hipobromito, segundo a equação:

$$Br_2 + 2\ OH^- \rightleftarrows BrO^- + Br^- + H_2O$$

Como será visto adiante, se a amostra contiver íons iodeto, os mesmos irão interferir neste teste para íons brometo.

c. Reação com Íons Prata, Ag^+

Quando se adiciona uma solução de $AgNO_3$ a uma solução de íons Br^- forma-se um precipitado amarelo claro de AgBr insolúvel em HNO_3 e parcialmente solúvel em solução diluída de NH_4OH 0,5 M.

Colocar cerca de 3 a 5 gotas de uma solução de NaBr 0,2 M em um tubo de ensaio, adicionar cerca de 1 a 2 gotas de HNO_3 6 M (até o meio ficar ácido) e juntar algumas gotas

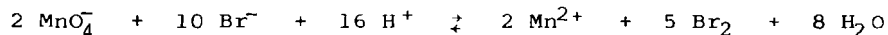
de $AgNO_3$ 0,2 M. Deverá observar-se a formação de um precipitado amarelo claro de AgBr, referido acima.

$$Ag^+ + Br^- \rightleftarrows AgBr(s)$$

Centrifugar, desprezar o líquido sobrenadante e testar a solubilidade do sólido em NH_4OH 0,5 M e HNO_3 6 M. Para efeito de comparação repetir esta mesma operação usando AgCl.

d. Oxidação com $KMnO_4$

Em meio ácido, os íons Br^- são oxidados a bromo pelo $KMnO_4$.

$$2\ MnO_4^- + 10\ Br^- + 16\ H^+ \rightleftarrows 2\ Mn^{2+} + 5\ Br_2 + 8\ H_2O$$

Se o bromo liberado for extraído com CCl_4 produzirá uma coloração que vai do alaranjado até marrom dependendo da quantidade de Br_2 presente.

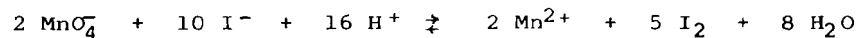
Colocar cerca de 5 a 6 gotas de uma solução de NaBr 0,2 M em um tubo de ensaio, acidificar lentamente com HNO_3 3 M e adicionar cerca de 5 gotas de CCl_4. A seguir, adicionar 1 a 2 gotas de $KMnO_4$ 0,02M e agitar bem até que a fase orgânica torne-se alaranjada. Isto indica a presença de íons Br^-.

A cor da solução de $KMnO_4$ deve desaparecer, devido

a formação dos íons Mn^{2+}. Se isto não acontecer é sinal de que o brometo não está presente na amostra ou então que os íons brometo presentes foram totalmente oxidados e o MnO_4^- está em excesso.

Se a amostra a ser analisada contém também iodeto, além do brometo, eles interferirão no teste. Para evitar tal interferência os íons devem ser removidos por um dos métodos descritos na Nota 1 ou na Nota 2 a seguir:

Nota 1 - Como o iodeto também é oxidado pelo $KMnO_4$ devemos eliminá-lo antes do teste para brometo.

$$2\ MnO_4^- + 10\ I^- + 16\ H^+ \rightleftarrows 2\ Mn^{2+} + 5\ I_2 + 8\ H_2O$$

Nota 2 - O iodeto também pode ser removido através do seguinte procedimento: Colocar 5 a 6 gotas da solução que contém iodeto em um tubo de ensaio, acidificar com HNO_3 3 M e adicionar mais uma gota em excesso. Adicionar $Fe(NO_3)_3$ 0,2 M, gota a gota, com agitação constante para extrair o I em 5 gotas de CCl_4. Repitir a extração com outras 5 gotas de CCl_4 até não aparecer mais a cor do I_2 livre.

$$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightleftarrows 2\ Fe^{2+} + I_2$$

Testar a presença de íons Br^- na fase aquosa incolor, usando o procedimento já descrito.

Deve-se lembrar que os íons NO_2^- e Fe^{3+} oxidam o iodeto a iodo, mas não oxidam íons cloreto e nem íons brometo,

respectivamente a cloro e a bromo.

Alternativamente é possível usar $NaNO_2$ 0,2 M, de acordo com o procedimento:

Colocar 5 a 6 gotas da solução contendo íons Br^- e íons I^- em um tubo de ensaio e acidificar com gotas de HNO_3 3 M e 1 gota em excesso. Adicionar $NaNO_2$ 0,2 M, gota a gota, com agitação constante para extrair o I_2 em 5 gotas de CCl_4. Trocar a fase orgânica colorida por outras 5 gotas de CCl_4 e agitar novamente. Repetir este procedimento até que o CCl_4 não fique mais colorido pelo I_2. Isso significa que todo iodeto foi removido. Testar agora na fase aquosa incolor, a presença de brometo, por meio do procedimento descrito anteriormente.

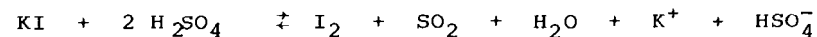
$$2\ HNO_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightleftarrows 2\ NO + I_2 + 2\ H_2O$$

REAÇÕES PARA ÍONS IODETO, I^-

a. Reação com H_2SO_4 Concentrado

A reação de ácido sulfúrico com íons iodeto é análoga à reação com íons brometo.

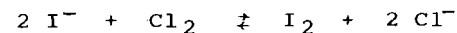
Colocar uma pequena quantidade de sal sólido (KI) em um tubo de ensaio e adicionar 3 a 5 gotas de H_2SO_4 concentrado. Deverá observar-se o desprendimento de vapores violeta de I_2.

$$KI + 2\ H_2SO_4 \rightleftarrows I_2 + SO_2 + H_2O + K^+ + HSO_4^-$$

Há também desprendimento de H_2S, além da formação de enxofre.

b. Oxidação com Água de Cloro

Este teste é análogo ao descrito para íons brometo, baseando-se nos diferentes valores dos potenciais de eletrodo de I_2/I^- (E^o= +0,54 V) e Cl_2/Cl^- (E^o= +1,36 V).

Colocar 3 a 4 gotas de uma solução de KI 0,2 M em um tubo de ensaio, adicionar 1 a 2 gotas de H_2SO_4 2 M (até meio ácido) e mais 5 gotas de CCl_4. Juntar a água de cloro, gota a gota, agitando constantemente. A fase orgânica deverá tingir-se de violeta.

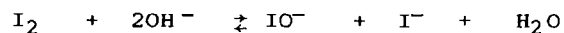
$$2\ I^- + Cl_2 \rightleftarrows I_2 + 2\ Cl^-$$

Continuando-se a adicionar água de cloro, a coloração violeta deverá desaparecer devido a formação do ácido iódico.

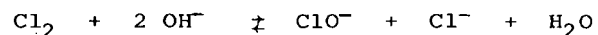
$$I_2 + 5\ Cl_2 + 6\ H_2O \rightleftarrows 10\ Cl^- + 12\ H^+ + 2\ IO_3^-$$

Para o caso de uma amostra desconhecida na qual pode existir brometo, além do I^-, inicialmente aparece a cor violeta na fase orgânica. Com adição lenta da água de cloro

em excesso, a cor violeta desaparece dando lugar à cor alaranjada do Br_2 que, por sua vez, é substituída pelo amarelo-claro do BrCl, pela adição de mais água de cloro. Geralmente, a amostra deve conter uma quantidade muito pequena de iodeto, em caso contrário muita água de cloro será adicionada para oxidá-lo.

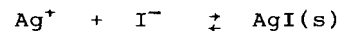
Esta reação deve ser realizada em meio ácido, pois em meio alcalino, o iodo se desproporciona produzindo íons iodeto e íons hipoiodito, que são compostos incolores.

$$I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$$

Também o cloro se desproporciona nestas condições:

$$Cl_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + H_2O$$

c. <u>Reação com Íons Prata, Ag^+</u>

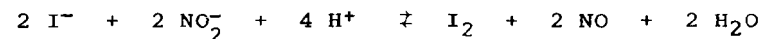
Íons iodeto formam com o íon Ag^+ um precipitado amarelo de AgI, insolúvel em HNO_3 6 M e em NH_4OH 0,5 M.

Colocar cerca de 3 a 5 gotas de uma solução de KI 0,2 M em um tubo de ensaio, adicionar 1 a 2 gotas de HNO_3 6 M e juntar algumas gotas de $AgNO_3$ 0,2 M. Deverá observar-se a formação do precipitado amarelo de AgI.

$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI(s)$$

Centrifugar, desprezar o líquido sobrenadante e testar a solubilidade do AgI em NH_4OH 0,5 M. Comparar com o comportamento de AgBr e AgCl em relação a esses mesmos reagentes.

d. <u>Oxidação com Íons Nitrito, NO_2^-</u>

Íons iodeto são facilmente oxidados a iodo por íons nitrito na presença de ácido sulfúrico, clorídrico ou acético.

$$2\,I^- + 2\,NO_2^- + 4\,H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2\,NO + 2\,H_2O$$

Colocar 5 a 6 gotas de uma solução de KI 0,2 M em um tubo de ensaio, acidificar com algumas gotas de H_2SO_4 0,2 M e adicionar 2 a 3 gotas de $NaNO_2$ 0,2 M. Juntar a seguir cerca de 5 gotas de CCl_4 e agitar fortemente para extrair o iodo que deverá tingir a fase orgânica de violeta.

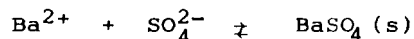
Íons Br^- não interferem neste teste porque não são oxidados pelos íons NO_2^-, o que pode ser compreendido pela observação dos potenciais de eletrodos dos pares NO_2^-/NO e Br_2/Br^-. (E^o Br_2/Br^- = +1,06V; E^o NO_2^-/NO = +1,00V).

REAÇÕES PARA OS ÍONS SULFATO, SO_4^{2-}

a. Reação com Íons Bário, Ba^{2+}

Entre todos os ânions que formam sais de bário insolúveis, o íon SO_4^{2-}, é o único que precipita em soluções fortemente ácidas.

a.1. Fazer inicialmente o teste sem adicionar ácido. Colocar 5 gotas da solução de Na_2SO_4 0,2 M em um tubo de ensaio e adicionar 2 gotas da solução de $BaCl_2$ 0,2 M. Deverá se observar a formação de um precipitado branco.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4(s)$$

a.2. A seguir, colocar 5 gotas da solução de Na_2SO_4 0,2M em outro tubo limpo, adicionar 2 a 3 gotas de HCl 6 M (verificar se o meio está ácido por meio de um papel de tornassol). Juntar, então, 2 gotas de $BaCl_2$ 0,2 M. Deverá observar-se a formação do mesmo precipitado branco.

Repetir as reações em a.1. e a.2. para os íons NO_2^-, NO_3^-, CO_3^{2-} e PO_4^{3-}. Observar em que condições estes interferem.

Uma modificação bastante interessante deste teste, principalmente quando se trata em distinguir o $BaSO_4$ do enxofre coloidal (branco e insolúvel em ácidos), constitui-se na utilização da propriedade do $BaSO_4$ em formar cristais

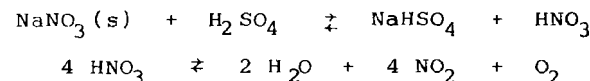
mistos como $KMnO_4$, de cor rosa. Este é na verdade um fenômeno de coprecipitação de sais.

Colocar 5 a 6 gotas da solução a ser testada em um tubo de ensaio e acidificar com 1 a 2 gotas de HCl 6 M. Adicionar a seguir cerca de 1 a 2 gotas de uma solução de $KMnO_4$ 0,01 M e juntar cerca de 2 a 3 gotas de $BaCl_2$ 0,2 M. O excesso do $KMnO_4$ deve ser eliminado pelo tratamento com algumas gotas de H_2O_2 3% de tal modo que haja uma completa descoloração da solução deixando visível o precipitado rosa. Observar que o $KMnO_4$ coprecipitado não reage com a solução de H_2O_2 já que se encontra dentro dos cristais de $BaSO_4$.

REAÇÕES PARA ÍONS NITRATO, NO_3^-

a. Reação com H_2SO_4 Concentrado

Quando se aquece em um tubo de ensaio uma pequena quantidade de uma amostra sólida de nitrato (usar $NaNO_3$ sólido) na presença de 2 a 3 gotas de H_2SO_4 concentrado, ocorre a formação de HNO_3 que se decompõe produzindo NO_2 que é um gás marrom,

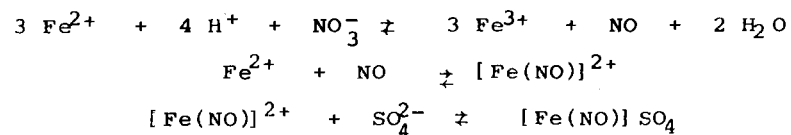
$$NaNO_3(s) + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HNO_3$$
$$4\ HNO_3 \rightleftarrows 2\ H_2O + 4\ NO_2 + O_2$$

Comparar os resultados deste teste com os resulta-

dos obtidos com íons nitrito.

b. Reação com Sulfato Ferroso, $FeSO_4$

Esta reação é baseada na redução dos íons NO_3^- pelo sal ferroso produzindo óxido nítrico, NO. O óxido nítrico na presença do excesso do sal ferroso, forma um complexo instável de cor marrom.

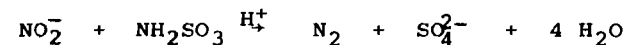
Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de uma solução de $NaNO_3$ 0,2 M, 2 a 3 gotas de H_2SO_4 2 M e mais 5 gotas de uma solução de $FeSO_4$ 0,2M. Em seguida, inclinar o tubo, em mais ou menos 45°, e deixar escorrer pela parede do tubo 5 gotas de H_2SO_4 concentrado tomando o cuidado para que as soluções não se misturem. Observar o anel marrom que se forma na interface das duas soluções devido a formação do complexo de ferronitrosilo, $Fe(NO)^{2+}$.

$$3\ Fe^{2+} + 4\ H^+ + NO_3^- \rightleftarrows 3\ Fe^{3+} + NO + 2\ H_2O$$
$$Fe^{2+} + NO \rightleftarrows [Fe(NO)]^{2+}$$
$$[Fe(NO)]^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows [Fe(NO)]SO_4$$

Íons I^- e Br^- interferem na reação, pois nestas condições dão origem a formação de I_2 e Br_2 que produzem anéis semelhantes e mascaram o teste. Estes íons podem ser precipitados com uma solução de sulfato de prata. A seguir centrifuga-se e faz-se o teste para os íons NO_3^- no líquido sobrenadante.

Também íons NO_2^- interferem neste teste e estes são mais difícies de serem removidos. Na prática pode-se eliminar estes íons adicionando-se à solução contendo nitrito uma ponta de espátula de NH_4Cl ou $(NH_4)_2SO_4$ e aquecendo-se a solução.

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightleftarrows N_2 + 2\ H_2O$$

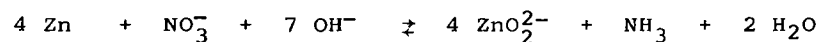
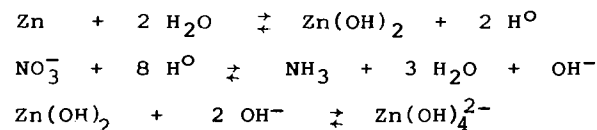
Um modo mais elegante para se remover íons NO_2^- em uma solução ácida é juntar alguns cristais de ácido sulfâmico e aquecer até que cesse o desprendimento de gás, N_2.

$$NO_2^- + NH_2SO_3 \xrightarrow{H^+} N_2 + SO_4^{2-} + 4\ H_2O$$

Colocar 8 gotas da solução contendo íons NO_2^- em um tubo de ensaio, adicionar 1 a 2 gotas de H_2SO_4 6 M e juntar alguns cristais de ácido sulfâmico à solução. Aquecer suavemente e agitar o tubo com cuidado para desprender as bolhas de gás. Adicionar mais cristais do ácido sulfâmico se for necessário, até eliminar todo íon NO_2^- . Separar com uma pipeta 2 a 3 gotas desta solução para outro tubo e fazer o teste para verificar se não existe mais nitrito utilizando o procedimento com $FeSO_4$ que será descrito para as reações dos íons nitrito.

c. Reação com Zinco Metálico em Meio Alcalino

Pela ação de zinco metálico na presença de NaOH íons NO_3^- são reduzidos a NH_3.

$$Zn + 2\ H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2\ H^o$$
$$NO_3^- + 8\ H^o \rightleftarrows NH_3 + 3\ H_2O + OH^-$$
$$Zn(OH)_2 + 2\ OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-}$$

$$4\ Zn + NO_3^- + 7\ OH^- \rightleftarrows 4\ ZnO_2^{2-} + NH_3 + 2\ H_2O$$

Colocar 5 gotas de uma solução de $NaNO_3$ 0,2 M em um tubo de ensaio, adicionar 10 gotas de uma solução de NaOH 4 M e uma pequena quantidade de zinco em pó. Aquecer com cuidado e colocar sobre a boca do tubo uma tira de papel de tornassol vermelho umidecida com água. O papel deverá passar de vermelho para azul devido à amônia formada. Deve-se evitar que a solução espirre e atinja o papel de tornassol que ficará azul, já que a solução é fortemente alcalina.

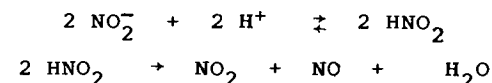
Sais de amônio interferem e por isso devem ser removidos antes da adição do zinco. Também os íons NO_2^- interferem e devem ser removidos antes do teste.

REAÇÕES PARA OS ÍONS NITRITO, NO_2^-

a. Reação com H_2SO_4 Diluído

Ao contrário do ácido nítrico, o ácido nitroso é relativamente fraco, ($K_a = 5,1x10^{-4}$). Por isso, o H_2SO_4 mesmo diluído é capaz de decompor nitritos sólidos produzindo um gás marrom-avermelhado.

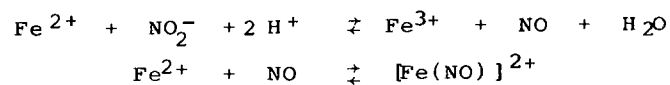
Colocar, em um tubo de ensaio, uma pequena quantidade de $NaNO_2$ sólido e 2 a 3 gotas de H_2SO_4 2 M. Observar o desprendimento de NO_2, que é um gás marrom formado pela decomposição de HNO_2.

$$2\ NO_2^- + 2\ H^+ \rightleftarrows 2\ HNO_2$$
$$2\ HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$$

Para comparação, fazer o mesmo teste usando $NaNO_3$ e observar que nestes caso não há evidências de decomposição do sal.

b. Reação com Sulfato Ferroso, $FeSO_4$

Devido a maior instabilidade dos nitritos, este teste pode ser feito em meio de H_2SO_4 diluído. Nestas condições, a reação pode ser usada para identificar íons nitrito na presença de íons nitrato.

Colocar 5 a 6 gotas de uma solução de $NaNO_2$ 0,2 M em um tubo de ensaio, juntar 2 a 3 gotas de H_2SO_4 2 M e mais 4 a 5 gotas de $FeSO_4$ 0,2 M. Observar a coloração marrom-esverdeada que se desenvolve na solução.

$$Fe^{2+} + NO_2^- + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + NO + H_2O$$
$$Fe^{2+} + NO \rightleftarrows [Fe(NO)]^{2+}$$

Se em uma amostra desconhecida, houver iodeto além de nitrito, o iôdo liberado após a acidificação da solução produz também uma solução escura, mas o I_2 pode ser extraído com pequenas porções de CCl_4, e a seguir adicionar o $FeSO_4$ à solução aquosa. Íons iodeto e brometo podem também ser eliminados através da precipitação na forma de sais de prata como descrito no teste para nitrato.

c. Reação com Zinco Metálico em Meio Alcalino

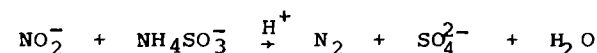
Para este teste o procedimento é análogo ao descrito para os íons nitrato. Como já foi visto, tanto nitrato quanto nitrito dão o mesmo tipo de reação.

d. Reação com Ácido Sulfâmico

Nesta reação, realizada em meio ácido, os íons NO_2^- interagem com o ácido sulfâmico produzindo um gás, N_2, e

íons SO_4^{2-}. Os íons SO_4^{2-}, aqui produzidos são precipitados como $BaSO_4$.

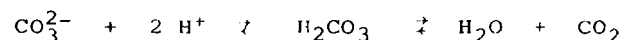
Colocar 5 gotas de uma solução de $NaNO_2$ 0,2 M num tubo de ensaio, 1 a 2 gotas de HCl 0,1 M e mais 2 a 3 gotas de $BaCl_2$ 0,2 M. Juntar alguns cristais de ácido sulfâmico e agitar o tubo cuidadosamente. Deverá se observar o desprendimento de bolhas de nitrogênio e a formação simultânea de um precipitado branco de $BaSO_4$.

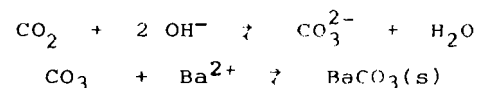
$$NO_2^- + NH_4SO_3^- \xrightarrow{H^+} N_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

Obviamente se a amostra original contiver íons sulfato eles interferirão no teste. Neste caso o sulfato pode ser eliminado pela adição de uma solução de $BaCl_2$ 0,2 M até que a precipitação seja completa. A seguir centrifugar e transferir o líquido sobrenadante para outro tubo, adicionar 4 a 5 gotas de HCl 0,1 M, 1 gota de $BaCl_2$ 0,2 M e alguns cristais de ácido sulfâmico. Agitar o tubo com cuidado, notar o desprendimento do nitrogênio e a formação do precipitado de $BaSO_4$.

REAÇÕES PARA O ÍONS CARBONATO, CO_3^{2-}

Quando sais contendo íons carbonato são tratados com ácidos observa-se o desprendimento de gás carbônico da mesma. Isto ocorre porque íons carbonato associam-se com íons hidrogênio com formação de ácido carbônico que se de-

compõe com formação de gás carbônico. Os testes para íons carbonato aqui apresentados baseiam-se na identificação do gás liberado através desta reação com ácidos.

$$CO_3^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

a.1. Este teste baseia-se na reação do gás carbônico formado com uma solução de hidróxido de bário, com formação de um precipitado branco de carbonato de bário.

$$CO_2 + 2\ OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$
$$CO_3 + Ba^{2+} \rightleftarrows BaCO_3(s)$$

O teste deve ser realizado num sistema fechado, como o mostrado na Figura IX.1.

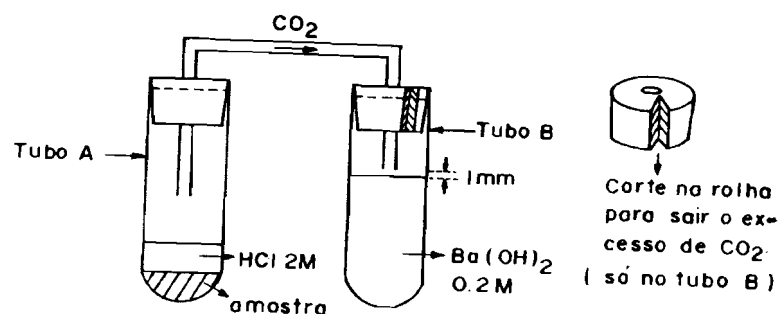
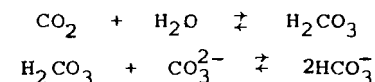



Fig. IX.1. Sistema fechado para teste de CO_3^{2-}

Colocar no tubo A 5 gotas de uma solução de Na_2CO_3 0,2 M, adicionar 5 a 6 gotas de HCl 2 M e fechar o tubo rapidamente. O CO_2 liberado será recebido no tubo B que deve conter uma solução de $Ba(OH)_2$ 0,2 M. Deverá observar-se na superfície da solução de $Ba(OH)_2$ a formação de uma película branca de $BaCO_3$. Deve-se tomar cuidado para não agitar o tubo B e o tubo A só deve ser aquecido depois que o sistema estiver montado.

a.2. Um procedimento alternativo para identificação de CO_2 baseia-se na absorção do mesmo numa gota de solução de carbonato na presença do indicador fenolftaleína. Neste caso a medida que o CO_2 for absorvido pela solução da gota a mesma irá passar de rósea para incolor.

Isto ocorre porque o CO_2 formado reage com o carbonato da solução com formação de bicarbonato.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 + CO_3^{2-} \rightleftarrows 2HCO_3^-$$

Desta maneira ocorrerá um abaixamento do pH da solução até um valor tal que corresponde ao ponto de viragem do indicador. Neste ponto se observará o descoramento da solução.

Neste caso pode-se utilizar um único tubo de ensaio e uma barra de vidro de 3 mm de diâmetro inserido numa rolha com um dispositivo de segurança como mostrado na Figura IX.2.

A barra de vidro deve ser chanfrada na ponta por meio de uma lima. O chanfro serve para segurar a gota da solução de Na_2CO_3 contendo fenolftaleína.

Colocar 5 gotas da solução a ser testada no tubo de ensaio. Mergulhar a ponta da barra de vidro em uma solução

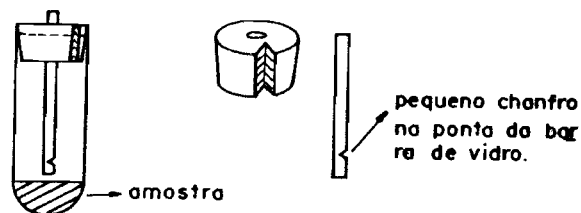



Fig. IX.2. Teste para CO_3^{2-}

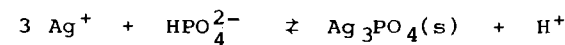
contendo 10 ml de uma solução 0,1 M de Na_2CO_3, 5 ml de uma solução alcoólica de fenolftaleína. Apenas uma gota desta solução avermelhada deve ficar na ponta chanfrada da barra.

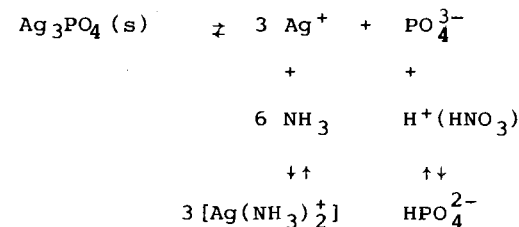
Em seguida, adicionar 5 gotas de HCl 2 M à amostra no tubo de ensaio e rapidamente colocar a barra e a rolha no tubo tomando cuidado para não tocar a ponta da barra nas paredes do tubo e nem entrar em contacto com a solução no fundo do tubo.

REAÇÕES PARA OS ÍONS FOSFATO, PO_4^{3-}

a. Reação com Íons Prata, Ag^+

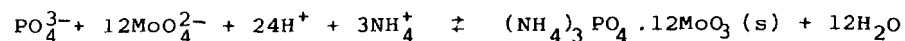
Tratando-se uma solução contendo íons fosfato com uma solução de íons prata precipita-se Ag_3PO_4 de cor amarela, que escurece sob a ação da luz. O precipitado dissolve-se em HNO_3 e em NH_4OH.

$$3\ Ag^+ + HPO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_3PO_4(s) + H^+$$

Tratar 3 gotas de uma solução de Na_2HPO_4 0,2 M com algumas gotas de uma solução de $AgNO_3$ 0,1 M. Observar o aparecimento de um precipitado amarelo de Ag_3PO_4.

$$\begin{array}{ccccc} Ag_3PO_4(s) & \rightleftarrows & 3\ Ag^+ & + & PO_4^{3-} \\ & & + & & + \\ & & 6\ NH_3 & & H^+(HNO_3) \\ & & \downarrow\uparrow & & \uparrow\downarrow \\ & & 3\,[Ag(NH_3)_2^+] & & HPO_4^{2-} \end{array}$$

b. Reação com Molibdato de Amônio, $(NH_4)_6.Mo_7O_{24}.4\ H_2O$

Colocar 5 gotas de uma solução de $NaHPO_4$ 0,2 M em um tubo de ensaio, juntar 3 gotas de HNO_3 6 M e em seguida 6 a 8 gotas de uma solução de molibdato de amônio. Aquecer a

mistura por 1 a 2 minutos em banho-maria e depois deixar em repouso por 5 minutos. Observar a formação do precipitado amarelo.

$$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ + 3NH_4^+ \rightleftarrows (NH_4)_3PO_4.12MoO_3(s) + 12H_2O$$

Em alguns casos pode ocorrer a formação de um precipitado branco de MoO_3, principalmente se o fosfato não está presente ou mesmo se o aquecimento for excessivo.

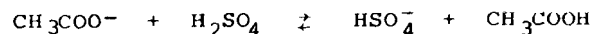
Testar a solubilidade do $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$ em uma solução aquosa de NH_3.

A presença de agentes redutores, como S^{2-}, interferem nesta reação dos íons PO_4^{3-}, pois reduzem o Mo(VI) a uma mistura de compostos de molibdênio em estados de oxidação mais baixo produzindo uma coloração azul.

REAÇÕES PARA ÍONS ACETATO, CH_3COO^-

a. Reação com H_2SO_4 Concentrado

Quando sais contendo íons acetato são tratados com H_2SO_4 concentrado há desprendimento de ácido acético que pode ser identificado pelo seu odor característico de vinagre.

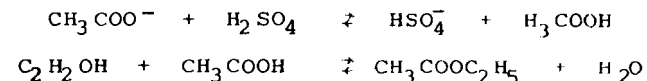
$$CH_3COO^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + CH_3COOH$$

Colocar uma pequena quantidade de acetato de sódio sólido, CH_3COONa, em tubo de ensaio e adicionar 3 a 4 gotas de H_2SO_4 concentrado. Ao aquecer o tubo cuidadosamente deverá notar-se um odor de vinagre no vapor desprendido.

b. Reação com Etanol em Meio Sulfúrico

Quando íons acetato são tratados com etanol, na presença de ácido sulfúrico concentrado, há formação de acetato de etila. Este éster pode ser reconhecido pelo seu odor agradável de frutas.

Colocar 5 gotas de uma solução de CH_3COONa 0,2 M em um tubo de ensaio, adicionar 3 a 4 gotas de álcool etílico e mais 3 a 4 gotas de H_2SO_4 concentrado. Agitar e aquecer com muito cuidado o tubo em banho-maria por 2 minutos. Deverá se notar um odor de frutas, devido ao acetato de etila que se desprende.

$$CH_3COO^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H_3COOH$$

$$C_2H_2OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Se se usar álcool amílico em lugar do etanol, o éster que se forma é o acetato de amila, que tem um odor de pêra.

Na análise de uma amostra desconhecida, os íons CH_3COO^- podem ser testados na própria amostra sólida. Iodetos, brometos, cloretos e sulfetos interferem quando presen-

tes na amostra.

Para remover estes íons deve-se adicionar gotas de H_2SO_4 concentrado e aquecer a mistura suavemente em banho-maria por 2 a 3 minutos ou até desprender todo I_2, Br_2, HCl e H_2S. Só depois de removido todos interferentes é que se adiciona o álcool etílico. É óbvio que se estes íons não forem removidos, irão mascarar o odor do éster. O aquecimento deve ser feito com muito cuidado para não causar o desprendimento do CH_3COOH.

c. Reação de Pirólise do Íon Acetato

Embora úteis, os testes anteriores têm suas restrições pois tanto o CH_3COOH^- quanto seu éster podem ser mascarados por outros ânions numa amostra mais complexa.

Um teste mais elegante baseia-se no fato de que o íon acetato piroliza-se na presença de NaOH para formar carbonato de sódio. A amostra pirolizada é acidificada, e a presença do íon acetato na amostra original é indicada pela efervescência, devido ao desprendimento de gás carbônico. É claro que os íons CO_3^{2-} presentes na amostra interferem e portanto devem ser removidos por meio de algumas gotas de HCl 2 M antes da adição de NaOH.

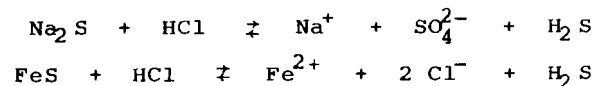
Colocar 10 a 15 gotas de uma solução de CH_3COONa 0,2 M em um tubo de ensaio e adicionar 10 gotas de NaOH 3 M. Aquecer a mistura diretamente na chama de um bico de Bunsen com cuidado até secar toda solução. Deve-se tomar cuidado

para não espirrar para fora do tubo. A seguir, aquecer fortemente o sal seco por mais 1 minuto. Após resfriar e adicionar cerca de 1 a 2 gotas de HCl 6 M. Observar a efervescência que serve para indicar a presença de íons acetato na amostra original.

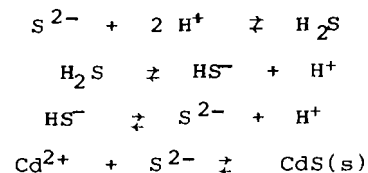
REAÇÕES PARA ÍONS SULFETO, S^{2-}

a. Reação com HCl Diluído

Uma amostra sólida de sulfeto decompõe-se sob a ação de HCl 2 M produzindo H_2S que pode ser identificado por seu odor de ovo podre ou por meio de um papel de filtro embebido em uma solução de $Cd(NO_3)_2$ 0,2 M ou de $Pb(NO_3)_2$ 0,2 M.

$$Na_2S + HCl \rightleftarrows Na^+ + SO_4^{2-} + H_2S$$
$$FeS + HCl \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\,Cl^- + H_2S$$

Colocar uma pequena quantidade de Na_2S ou FeS sólido em um tubo de ensaio e adicionar 5 a 6 gotas de HCl 2 M. Aquecer em banho-maria e colocar uma tira de papel de filtro umidecido com uma solução de $Cd(NO_3)_2$ 0,2 M ou $Pb(NO_3)_2$ 0,2 M sobre a boca do tubo. O H_2S que se desprende deverá reagir com íons Cd^{2+} produzindo uma mancha amarela de CdS ou

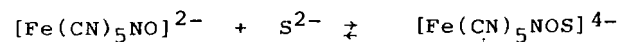
com íons Pb^{2+} produzindo uma mancha negra de PbS.

$$S^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows H_2S$$
$$H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+$$
$$HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+$$
$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows CdS(s)$$

Neste teste o HCl pode ser substituído por H_2SO_4, mas o HNO_3 não é recomendado já que ele pode oxidar S^{2-} a enxofre.

b. Reação com Nitroprussiato de Sódio, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (nitroferricianeto de sódio)

Os íons S^{2-} reagem com o nitroprussiato de sódio em solução alcalina para produzir um complexo vermelho-violeta de $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$.

Colocar duas gotas da solução a ser testada em um tubo de ensaio e adicionar 2 gotas de uma solução de NaOH 0,2 M. Ao juntar uma gota da solução saturada de nitroprussiato de sódio recém preparada observar a formação de uma coloração vermelha na solução.

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + S^{2-} \rightleftarrows [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$$

REAÇÕES PARA ÍONS BORATO, BO_3^{3-}

a. Reação com Etanol e H_2SO_4 Concentrado

Este teste baseia-se no fato de que compostos voláteis de boro produzem uma chama de cor verde quando inflamam.

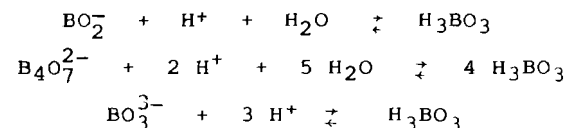
Colocar em um tubo de ensaio uma pequena quantidade de um borato (bórax ou ácido bórico), adicionar 10 gotas de etanol e 3 gotas de H_2SO_4 concentrado. Agitar para misturar bem e aquecer, com muito cuidado, diretamente na chama de um bico de Bunsen até ferver. Em seguida, levar a boca do tubo próximo da chama para que os vapores se inflamem. Uma chama de cor verde indica a presença do borato.

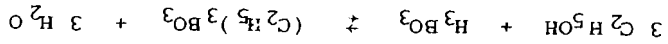
Para uma amostra desconhecida, este teste é realizado na substância sólida original.

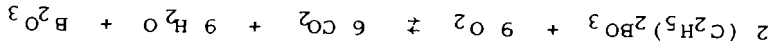
Na prática existem três ácidos bóricos:

H_3BO_3 - ortobórico
HBO_2 - metabórico
$H_2B_4O_7$ - tetrabórico

No tratamento destes três ácidos com H_2SO_4 concentrado obtém-se o ácido ortobórico de fórmula H_3BO_3.

$$BO_2^- + H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3BO_3$$
$$B_4O_7^{2-} + 2\,H^+ + 5\,H_2O \rightleftarrows 4\,H_3BO_3$$
$$BO_3^{3-} + 3\,H^+ \rightleftarrows H_3BO_3$$

O ácido ortobórico reage com etanol na presença de H_2SO_4 para formar o borato de etila, $(C_2H_5)_3BO_3$.

$$3\ C_2H_5OH + H_3BO_3 \rightleftarrows (C_2H_5)_3BO_3 + 3\ H_2O$$

O éster, borato de etila, queima produzindo a chama verde característica do elemento Boro.

$$2\ (C_2H_5)_2BO_3 + 9\ O_2 \rightleftarrows 6\ CO_2 + 9\ H_2O + B_2O_3$$

CAPÍTULO X

ANÁLISE DE UMA MISTURA DE SÓLIDOS

No desenvolvimento de uma análise de um sal ou mistura de sais, o estudante deve identificar todos os cátions e ânions presentes na amostra.

A seguir são dados resumidamente os passos que devem ser seguidos e as reações que devem ser feitas para analisar uma mistura de sais.

a. Observação Física da Amostra

Observar cuidadosamente as características físicas do sólido. Se a amostra for colorida, muito pouco se poderá deduzir, mas se for branca, muitos constituintes podem ser eliminados.

b. Solubilidade da Amostra em Água

Testar a solubilidade do sólido em água, HCl 6 M e em HNO_3 6 M. Aquecer em cada caso se nada ocorrer a frio.

c. Teste de Chama

Fazer as provas de chama de acordo com os procedimentos descritos no texto. Os testes de chama são muito úteis, mas não necessariamente conclusivos, por si só, para a identificação de um íon. Outros elementos produzem chamas coloridas que podem interferir.

d. Determinar os Ânions Presentes

Utilizar o resultado da análise de cátions para definir se a presença de alguns ânions podem ou não ser eliminada. Se a amostra for insolúvel em água a frio, mas solubilizar-se completamente quando aquecida e ainda mais se a análise de cátions acusar a presença do íon chumbo, então os únicos ânions que podem estar presentes são cloretos e nitratos.

O tratamento do sólido com H_2SO_4 pode também dar informações úteis, mas na maioria das vezes não é conclusivo.

Os testes de precipitação com $AgNO_3$ e com $BaCl_2$ também são úteis.

Finalmente, fazer os testes específicos para os ânions que não foram definitivamente eliminados, no extrato com soda ou através de provas diretas.

e. Provas Diretas

Fazer as provas diretas (na amostra sólida original) para os íons CO_3^{2-}, NH_4^+, F^-, BO_3^{3-}, CH_3COO^- e S^{2-}.

f. Extrato com Soda

Fazer a identificação dos ânions Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^- e SO_4^{2-}, no extrato com soda.

De modo geral é conveniente analisar os ânions antes dos cátions embora esta não seja uma condição obrigatória.

g. Determinar os Cátions Presentes

Como descrito acima, isso pode ser feito antes ou após a análise de ânions.

Observar a cor da solução aquosa. Uma solução incolor não pode conter os íons Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} ou Mn^{2+}.

Notar se alguns cátions podem ou não ser eliminados com base na solubilidade em água e no resultado da análise de ânions. Assim, se a mistura for solúvel em água e demonstra conter íons CO_3^{2-}, então os únicos cátions que podem estar presentes são: Na^+, K^+ ou NH_4^+.

Desenvolver a análise sistemática para os cátions

para ter uma confirmação efetiva.

h. Tratamento de Resíduos Insolúveis

Num caso particular em que persistir um resíduo insolúvel mesmo após um ataque com HCl 6 M ou com HNO_3 6 M, será necessário um tratamento especial para este resíduo.

As substâncias mais comuns que podem existir neste resíduo são $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, AgCl, AgBr e AgI.

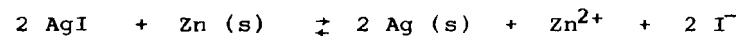
No decorrer da análise, cerca de 100 mg da amostra sólida original é transferida para um tubo de ensaio e tratada com água e com HCl 6 M ou HNO_3 6 M. Se for insolúvel em água e em HCl 6 M, mas solubilizar em HNO_3 6 M, isso significa que ela não contém sulfatos insolúveis mas pode conter sulfetos, CuS, PbS, Bi_2S_3, ou sais de prata de ácidos fracos, como Ag_3PO_4.

Se após o tratamento com ácidos continuar um resíduo insolúvel, centrifugar, transferir o líquido sobrenadante para outro tubo, levar o resíduo com duas alíquotas de 0,5 ml de água (separar por centrifugação) e tratar o resíduo inicialmente com uma solução de Na_2CO_3 para transpor todo sulfato, e depois com zinco e H_2SO_4 para reduzir os haletos de prata.

a.1. Colocar 1 ml de água no tubo contendo o resíduo e adicionar Na_2CO_3 sólido em uma quantidade equivalente a 2 ou 3 vezes ao sólido residual. Aquecer em banho-maria por 10 a

15 minutos agitando constantemente. Centrifugar e decantar a solução que deve ser utilizada para teste de sulfato. O resíduo da centrifugação deve ser lavado três vezes com cerca de 1 ml de água quente para remover todo sulfato. A seguir o resíduo deve ser dissolvido com cerca de 2 a 3 gotas de HNO_3 6M. Nesta solução devem ser feitos testes para identificação dos íons Ba^{2+}, Sr^{2+} ou Pb^{2+}.

a.2. O resíduo que permanece após a transposição dos sulfatos pode ser constituído de sais de prata. Adicionar 1 ml de água, uma gota de H_2SO_4 concentrado, e uma pequena quantidade (8 a 10 grânulos) de zinco para reduzir os haletos de prata à prata metálica. Aquecer em banho-maria por cerca de 10 a 15 minutos e dispersar o resíduo com uma barra de vidro. Centrifugar e transferir a solução para outro tubo. Lavar o precipitado (por centrifugação) com duas alíquotas de 1 ml de água. Adicionar várias gotas de HNO_3 6 M para dissolver a prata e o excesso de zinco. A prata é identificada nesta solução pela precipitação com cloreto, dissolução do precipitado com amônia e posterior reprecipitação pela adição de HNO_3.

$$2\,AgI + Zn\,(s) \rightleftarrows 2\,Ag\,(s) + Zn^{2+} + 2\,I^-$$

Os ânions Cl^-, Br^- e I^- podem ser identificados na solução obtida no tratamento inicial com o zinco.

SUGESTÕES PARA LEITURAS COMPLEMENTARES

1. Vogel, A.I., "Química Analítica Cualitativa", 5a. ed., Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1969.

2. Sorum, C.H., "Introduction to Semimicro Qualitative Analysis", 4a. ed., Prentice-Hall Inc.., N.J., 1967.

3. Garrett, A.B., H.H. Sisler, J. Bonk and R.C. Stoufer, "Semimicro Qualitative Analysis", la. ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1966.

4. King, E.J., "Ionic Reactions and Separations", la. ed., Harcourt Brace Jovanovich, Inc., N.Y., 1973.

5. Hogness, T.R., W.C. Johnson and A.R. Armstrong, "Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium", 5a. ed., Holt, Rinehart and Winston, Inc., N.Y., 1966.

6. Curtman, L.J., "Análisis Químico Cualitativo", 4a. ed., Manuel Marín Y Cia. Editores, Barcelona, 1959.

7. Moeller, T., "Qualitative Analysis", 2a. ed., McGraw-Hill, N.Y., 1959.

8. Alexeiev, V.N., "Semimicroanalisis Quimico Cualitativo", Editorial Mir, Moscou, 1975.

9. Kreshkov, A.P. and A.A. Yaroslavtsev, "Course of Analytical Chemistry - Qualitative Analysis", Vol. 1, Mir Publishers, Moscou, 1977.

10. Slowinski, E.J. and W.L. Masterton, "Qualitative Analysis and the Properties of Ions in Aqueous Solution", W.B. Saunders Co., London, 1971.

Damos a seguir uma série de referências suplementares que podem trazer informações adicionais úteis tanto do ponto de vista <u>prático</u> quanto <u>histórico</u>.

1. Flaschka, H., "Thioacetamide in Analytical Chemistry", Chemist-Analyst 1955, 44, 2.

2. Barber, H.H. and E. Grzeskowiak, "Thioacetamide in Place of Gaseous Hydrogen Sulfide for Precipitation of Insoluble Sulfides", J.Chem.Educ., 1949, 21, 192.

3. Davidson, D., "Amphoteric Molecules, Ions and Salts", J.Chem.Educ. 1955, 32, 550.

4. McDuffie, B., "A Chemistry Course Including Both Qualitative and Quantitative Analysis", J.Chem.Educ. 1955, 32, 560.

5. Lehrman L. and P. Schneider, "Thioacetamide as a Source of Hydrogen Sulfide in Qualitative Analysis", J.Chem. Educ. 1955, 32, 474.

6. Gunning, H.E., "Thioacetamide as a Sulfide Precipitant in Qualitative and Quantitative Analysis", J.Chem.Educ. 1955, 32, 258.

7. Swift, E.H. and E.A. Butler, "Precipitation of Sulfides from Homogeneous Solution by Thioacetamide", Anal.Chem. 1956, 28, 146.

8. Benedetti-Pichler, A.A., F. Schneider and O.F.Steinbach, "Qualitative Analysis in the Training of Chemists", J. Chem.Educ. 1957, 34, 381.

9. Frank, R.E., "Identification Analysis, A Stimulating Revival of Qualitative Analysis", J.Chem.Educ. 1957, 34, 383.

10. Hahn, R.B., "Qualitative Analysis - What, Why, How? A Symposium" J.Chem.Educ. 1957, 34, 387.

11. Freiser, H., "Why Teach Qualitative Analysis?", J.Chem. Educ. 1957, 34, 387.

12. Welcher, F.J., "History of Qualitative Analysis", J. Chem.Educ. 1957, 34, 389.

13. Hillis, M.O., "The History of Microanalysis", J.Chem. Educ. 1945, 22, 348.

14. Gilreath, E.S., "What Topic Belong in a Modern Course in Qualitative Analysis", J.Chem.Educ. 1957, 34, 391.

15. West, P.W. and M.M. Vick, "Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separation Without the Use of

Sulfides", J.Chem.Educ. 1957, 34, 393.

16. Strong III, F.C., The Qualitative Analysis Course Should Teach Analysis", J.Chem.Educ. 1957, 34, 400.

17. Husted, H.G., "Identification of Copper and Cadmium - A Method Without the Use of KCN", J.Chem.Educ. 1958, 35, 403.

18. Isenberg, N., E.M. Perlman, R.L. Puryear and S.A. Sparks, "Analysis of Mercury (II) Salts with Thioacetamide", J.Chem.Educ. 1958, 35, 404.

19. O´Connor, W.F., G.W. Cogswell and E.J. Moriconi, "A Bench-Scale Preparation of Thioacetamide", J.Chem.Educ. 1958, 35, 405.

20. Lehrman, L., "A New Short Method of Separating Lead from Bismuth, Copper and Cadmium", J.Chem.Educ. 1958, 35, 406.

21. Boyd, C.C. and W.K. Easley, "Separation of Copper (II) from Cadmium (II) in Qualitative Analysis", J.Chem. Educ. 1958, 35, 406.

22. Filler, R., "The Use of N-Chlorosuccinimide for Identification of Bromide and Iodide Ions", J.Chem. Educ. 1958, 35, 407

23. Marion, S.P. and I. Zlochower,"A Spot Test Analysis of the Group III Cations", J.Chem.Educ. 1959, 36, 379.

24. Paul, A.D. and J.A. Gibson, "Qualitative Test for Potassium Using Sodium Tetraphenylboron", J.Chem.Educ. 1959, 36, 380.

25. Stubbs, M.F., "Qualitative Analysis in the General Chemistry Program", J.Chem.Educ. 1959, 36, 387.

26. Sanyal, S., "Separating Copper from Cadmium Without Cynanide", J.Chem.Educ. 1959, 36, 387.

27. Bishop, J.A., "A New Reagent for the Identification of Magnesium and Bismuth", J.Chem.Educ. 1960, 37, 410.

28. Ferrand, E.F., "Improved Confirmatory Test for Chromium", J.Chem.Educ. 1960, 37, 411.

29. Hahn, R.B., C.H. Sanders and G. Gutniknov, "Separation of Mn and Zn from Co and Ni by Fractional Dissolution of Their Sulfides", J.Chem.Educ. 1960, 37, 412.

30. Armstrong, A.R. "Precipitation of the Hydrogen Sulfide Group of Ions Using Thioacetamide", J.Chem.Educ. 1960, 37, 413.

31. Berk, D. and Hecker, "The Detection of Acetate Ions in Qualitative Analysis", J.Chem.Educ. 1960, 37, 414.

32. Hanson, M.W, "Chloride, Bromide and Iodide Determination", J.Chem.Educ. 1961, 38, 412.

33. Chandra, R., "Rapid Detection of Cations of Cooper Group" J.Chem.Educ. 1961, 38, 413.

34. Williams, T.R. and F. Burton, "A Specific Qualitative Reagent for Copper", J.Chem.Educ. 1961, 37, 413.

35. Chandra, R., "Non-Cyanide Detection of Cadmium in the Presence of Copper"2, J.Chem.Educ. 1961, 37, 409.

36. Burns, R.L. and F.M. Gruen, "Benzenoid Nitro-Compounds as Organic Reagents for Tin (II)", J.Chem.Educ. 1961, 37, 410.

37. Jones, C.T. and M.B. Willians, "A New Qualitative Reagent for Aluminum", J.Chem.Educ. 1961, 37, 411.

38. Vavoulis, A., "A Sopt Test Scheme for the Identification of Metal Ions", J.Chem.Educ. 1962, 39, 395.

39. Chandra. R. and H.R. Jindal, "Specific tests for Cations of Group II", J.Chem.Educ. 1962, 39, 396.

40. Chandra, R., "Detection of Barium, Strontium and Calcium with Sodium Rhodizonate", J.Chem.Educ. 1962, 39, 397.

41. Paul, A.D. and J.A. Gibson. "Qualitative Analysis for Aluminum", J.Chem.Educ. 1962, 39, 398.

42. Whitehead, T.H. and G.K. Hatcher, "The Separation and Identification of Cadmium and Copper Ions", J.Chem.Educ. 1962, 39, 339.

43. Rich, R., "New Confirmatory Tests for Manganese, Antimony, Lead, Mercury and Chromium", J.Chem.Educ. 1962, 39, 400.

44. Insenberg, N., C.J. Collins, S.A. MacFarland and P.A. Strax, "The Detection of Strontium and Calcium", J.Chem. Educ., 1962, 34, 401.

45. Hovey, N.W., "The Present and Future of Qualitative Analysis", J.Chem.Educ. 1963, 40, 410.

46. Abrão, A., "Separation and Identification of Copper in the Presence of Cadmium", J.Chem.Educ. 1963, 40, 413.

47. Rich, R., "Dissolving Difficulty Soluble Salts with Chelating Ion Exchange Resins", J.Chem.Educ. 1963, 40, 413.

48. O´Donnell, T.A., "A Simple Separation of the Group II-A Sulfides", J.Chem.Educ. 1963, 40, 415.

49. Pariza, R., "Qualitative Detection of Ba, Sr and Ca Ions", J.Chem.Educ. 1963, 40, 417.

50. Paul, A.D. and J.A. Gibson, "Iodide Ions as a Qualitative Reagent: Detection of Nitrite and Sulfide", J.Chem. Educ. 1963, 40, 417.

51. Kadarmandalgi, S.G., "Spot Test for Detection of Manganese", J.Chem.Educ. 1964, 41, 437.

52. Kadarmandalgi, S.G., "Resacetophenone Oxime Chelation of Copper in the Presence of Cadmium", J.Chem.Educ., 1964, 41, 438.

53. Poonia, N.S. and H.K.L. Gupta, "Piperidine - A Spot Reagent for Mn (II)", J.Chem.Educ. 1965, 42, 438.

54. Paul, A.D. and J.A. Gibson, "Detection of Chloride Ion in the Presence of Bromide, Iodide and Thiocyanate Ions", J.Chem.Educ. 1965, 42, 440.

55. McCoy, R.E., "Qualitative Tests for K^+ ", J.Chem.Educ. 1965, 42, 444.

56. Poonia, N.S. and H.K.J. Gupta, "Spot Tests for Ag(I) and Mn (II)", J.Chem.Educ. 1967, 44, 480.

57. Lal, S. and S.N. Srivastava, "Some Analytical Reagents for Tin(II) - Tin (IV) Mixtures"", J.Chem.Educ. 1967, 44, 481.

58. Lal, S. and S.N. Srivastava, "Detection of Hg (I) and Hg (II) in the Presence of Each Other", J.Chem.Educ. 1967, 44, 482.

59. Lal, S. and S.N. Srivastava, "Reagents for Analysis of Iron (II) - Iron (III) Mixtures", J.Chem.Educ. 1967, 44, 482.

60. Poonia, N.S., V.P. Bakre and M.S. Bal, "Detection of Iron with Salicylimine", J.Chem.Educ. 1967, 44, 483.

APÊNDICES

A.1. PREPARO DE SOLUÇÕES

ÁCIDOS

Acético, 6M. Diluir 350 ml de ácido acético glacial com água destilada até 1 litro.

Clorídrico, 6M. Diluir 1 volume do ácido clorídrico concentrado (d= 1,19, 33,7% HCl) com um igual volume de água destilada.

Clorídrico, 2M. Diluir 1 volume do ácido clorídrico concentrado (d= 1,19, 37% HCl) com 5 volumes de água destilada.

Nítrico, 3M. Diluir 188 ml de ácido nítrico concentrado (d= 1,42, 60% HNO_3) com água destilada até 1 litro.

Nítrico, 6M. Diluir 380 ml do ácido nítrico concentrado (d= 1,42. 60% HNO_3) com água destilada até 1 litro.

Sulfúrico, 2 M. Adicionar 1 volume do ácido sulfúrico concentrado (d= 1,84, 95% H_2SO_4) à 8 volumes de água destilada.

BASES

Hidróxido de amônio, 6M. Diluir 400 ml de NH_4OH concentrado (d= 0,90, 28% NH_3) com água destilada até 1 litro.

Hidróxido de bário (água de barita), solução saturada.

Hidróxido de sódio, 6M. Dissolver 240 g de NaOH sólido em água e diluir a solução até 1 litro.

SAIS

Amônia

Acetato de amônio, $NH_4C_2H_3O_2$, 1M. Dissolver 77 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$, 1,5M. Dissolver 244 g de sólido anidro em água e diluir até 1 litro.

Cloreto de amônio, NH_4Cl, 2M. Dissolver 107 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Nitrato de amônio, NH_4NO_3, 1%. Dissolver 10 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Oxalato de amônio, $(NH_4)_2C_2O_4$, 0,2M. Dissolver 24,82 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, 0,25M. Dissolver 33 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Tiocianato de amônio, NH_4SCN, 0,2M. Dissolver 14,4 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Sulfeto de amônio, $(NH_4)_2S$. Passar uma corrente de gás sulfídrico através de 200 ml de NH_4OH concentrado até saturar. Adicionar mais 200 ml de NaOH concentrado e depois diluir até 1 litro.

Alumínio

Nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, 0,2M. Dissolver 75 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Antimônio

Cloreto de antimônio (III), $SbCl_3$, 0,2M. Dissolver 45,6 g do sólido em 250 ml de HCl concentrado, adicionar água e diluir até 1 litro.

Cloreto de antimônio (V), $SbCl_5$, 0,2M. Dissolver 60 g do sólido em 250 ml de HCl concentrado, adicionar água e diluir até 1 litro.

Arsênio

Cloreto de arsênio (III), $AsCl_3$, 0,2M. Dissolver 17 g de As_2O_3 em 250 ml de HCl concentrado, adicionar água e diluir até 1 litro.

Arsenito de sódio, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, 0,2M. Dissolver 62,4 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Bário

Cloreto de bário, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,2M. Dissolver 49 g do sólido em água e diluir até 1 litro.

Nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$, 0,2M. Dissolver 52,2 g do sólido em água quente e diluir até 1 litro.

Bismuto

Nitrato de bismuto, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0,2M. Dissolver 100 g do sólido em ácido nítrico 3M e diluir para 1 litro com o HNO_3 3M.

Cádmio

Nitrato de cádmio, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 0,2M. Dissolver 61,7 g do sólido em água e diluir 1 litro.

Cálcio

Nitrato de cálcio, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 0,2M. Dissolver 47,23 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Chumbo

Nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$, 0,2M. Dissolver 66,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Acetato de chumbo, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, 1M. Dissolver 379,3 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Cobalto

Nitrato de cobalto, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,2M. Dissolver 58,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Cobre

Nitrato de cobre, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 0,2M. Dissolver 48,3 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Crômio

Nitrato de crômio, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0,2M. Dissolver 80,0 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Estrôncio

Nitrato de estrôncio, $Sr(NO_3)_2$, 0,2M. Dissolver 42,3 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Estanho

Cloreto estanoso, $SnCl_2.2H_2O$, 0,2M. Dissolver 45,2 g do sólido em 165 ml de HCl concentrado e diluir para 1 litro.

Cloreto estânico, $SnCl_4.5H_2O$, 0,2M. Dissolver 70,1 g do sólido em 125 ml de HCl concentrado e diluir para 1 litro.

Ferro

Nitrato férrico, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, 0,2M. Dissolver 86,6 g do sólido e 100 ml de água contendo 2 ml de HNO_3 concentrado e diluir para 1 litro.

Cloreto férrico, $FeCl_3.6H_2O$, 0,2M. Dissolver 54,1 g do sólido em 100 ml de água contendo 10 ml de HCl concentrado e diluir para 1 litro.

Cloreto ferroso, $FeCl_2.4H_2O$, 0,2M. Dissolver 39,8 g do sólido em 100 ml de água contendo 2 ml de HCl concentrado e diluir para 1 litro.

Sulfato ferroso, $FeSO_2.7H_2O$, 0,2M. Dissolver 55,6 g do sólido em 100 ml de água contendo 1 ml de H_2SO_4 concentrado e diluir para 1 litro.

Sulfato férrico amoniacal, $FeNH_4(SO_4)_2.12H_2O$, 0,2M. Dissolver 96,4 g do sólido em 100 ml de água contendo 1,5 ml de H_2SO_4 concentrado e diluir para 1 litro.

Sulfato ferroso amoniacal, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$, 0,2M. Dissolver 78,4 g do sólido em 1,5 ml de H_2SO_4 concentrado e diluir para 1 litro.

Magnésio

Nitrato de magnésio, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, 0,2M. Dissolver 51,3 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Manganês

Nitrato de manganês, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, 0,2M. Dissolver 50,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Mercúrio

Nitrato mercuroso, $Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$, 0,2M. Dissolver 112,3 g do sólido em 100 ml de água contendo 38 ml de HNO_3 concentrado e diluir para 1 litro.

Nitrato mercúrico, $Hg(NO_3)_2.2H_2O$, 0,2M. Dissolver 68,5 g do sólido em 100 ml de água contendo 12,5 ml de HNO_3 concentrado e diluir para 1 litro.

Níquel

Nitrato de níquel, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, 0,2M. Dissolver 58,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Potássio

Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, 0,2M. Dissolver 58,8 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Cloreto de potássio, KCl, 0,2M. Dissolver 14,9 do sólido em água e diluir para 1 litro.

Iodeto de potássio, KI, 0,2M. Dissolver 33,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Brometo de potássio, KBr, 0,2M. Dissolver 23,8 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Permanganato de potássio, $KMnO_4$, 0,2M. Dissolver 3,16 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Tiocianato de potássio, KSCN, 1M. Dissolver 97,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Nitrato de potássio, KNO_3, 0,2M. Dissolver 20,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Nitrito de potássio, KNO_2, 0,2M. Dissolver 17 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Fosfato diácido de potássio, KH_2PO_4, 0,2M. Dissolver 34,8 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Ferricianeto de Potássio, $K_4[Fe(CN)_6]$, 1 M. Dissolver 105,6 g do sólido $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ em água e diluir para 1 litro.

Prata

Nitrato de prata, $AgNO_3$, 0,2M. Dissolver 34 g do sólido em água e diluir para 1 litro

Sódio

Acetato de sódio, $CH_3COONa.3H_2O$, 0,2M. Dissolver 27,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Carbonato de sódio, Na_2CO_3, 0,2M. Dissolver 21,2 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Carbonato de sódio, Na_2CO_3, 1,5M. Dissolver 159 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Cloreto de sódio, NaCl, 0,2M. Dissolver 11,7 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Brometo de sódio, NaBr, 0,2M. Dissolver 20,6 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Fluoreto de sódio, NaF, 0,2M. Dissolver 8,4 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Iodeto de sódio, NaI, 0,2M. Dissolver 30 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Sulfeto de sódio, $Na_2S.9H_2O$, 0,2M. Dissolver 40 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Nitrato de sódio, $NaNO_3$, 0,2M. Dissolver 17 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Nitrito de Sódio, $NaNO_2$, 0,2M. Dissolver 13,8 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Nitroprussiato de Sódio, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Solução saturada.

Sulfato de sódio, Na_2SO_4, 0,2M. Dissolver 28,4 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Oxalato de sódio, $Na_2C_2O_4$, 0,2M. Dissolver 26,8 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Fosfato monoácido de sódio, Na_2HPO_4, 0,2M. Dissolver 28,4 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Zinco

Nitrato de zinco, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, 0,2M. Dissolver 59,5 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

REAGENTES ESPECIAIS

Cobaltinitrito de sódio, $Na_3Co(NO_2)_6$, 0,2M. Dissolver 81 g do sólido em água e diluir para 1 litro.

Acetato de zinco e uranila. Adicionar 10 g de acetato de uranila, $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, à 5 ml de ácido acético 5M e aquecer até quase a ebulição durante 5 minutos para dissolver. Em seguida, diluir à 50 ml com água destilada, e se necessário aquecer até dissolver completamente qualquer sólido que se forme. Em outro béquer, adicione 30 g de acetato de zinco, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, à 5 ml de ácido acético 5M e novamente aqueça por 5 minutos para dissolver. Diluir com água até 50 ml, e se necessário aquecer até dissolução completa. Estas duas soluções são então misturadas dando uma solução límpida. Deixar repousar por 2 a 3 dias e depois filtrar.

Dimetilglioxima, $(CH_3)_2C_2(NOH)_2$. Dissolver 10 g do sólido em 1 litro de etanol 95%.

Água oxigenada, H_2O_2, 3%.

Tioacetamida, CH_3CSNH_2, 1M. Dissolver 75 g do sólido em água e diluir para 1 litro. Manter a solução e o reagente sólido em geladeira.

Água de cloro. Gotejar, lentamente, HCl 6M sobre $KMnO_4$ sólido (usando funil de separação e um kitassato). O cloro liberado é borbulhado em uma garrafa com água destilada até saturá-la. Usar esta solução saturada.

Magneson I. Preparar uma solução 0,5% de p-nitrobenzenoazo-resorcinol em hidróxido de sódio 0,25 M.

Papel Indicador de violeta de metila. Preparar uma solução aquosa 0,1% do indicador. Umidecer vários pedaços de papel de filtro com esta solução. Deixar secar e recortar em tiras pequenas para o uso.

A.2 MATERIAL

Sugere-se a seguinte lista de material para cada estudante.

1 Almofariz de vidro com o pistilo.
1 Suporte de madeira com 32 tubos de ensaios pequenos (um pedaço de vigota com 4 fileiras de 8 furos).
1 Béquer de 250 ml.
1 Béquer de 100 ml.
1 Béquer de 50 ml.
1 Fio de níquel-crômio soldado em uma barra de vidro.
1 Vidro de relógio com diâmetro de 5 cm.
1 Pinça de madeira para os tubos de ensaios.
1 Cadinho de chumbo.
3 Lâminas de vidro 3cmx3cm (para o teste de Fluoreto).
1 Vidro de cobalto.
2 Baguetas de vidro.
1 Sistema fechado (para teste de Carbonato).
1 Funil pequeno para microfiltração.
5 Pipetas conta-gotas.
1 Caixa com frascos conta-gotas contendo todas as soluções que serão usadas, exceto os ácidos concentrados.
1 Conjunto: Bico de Bunsen, tripé e tela de amianto.

Cada 5 estudantes usam uma centrifuga.

Todo estudante deverá ter sua própria espátula.

A.3. POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO

Semi-Reação	E (VOLTS)
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2HF(aq.)$	3,06
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows O_2 + H_2O$	2,07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	2,01
$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$	1,842
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O$	1,77
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução perclórica-1M)	1,70
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows IO_3^- + H_2O$	1,70
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução nítrica-1M)	1,61
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2Br_2 + 3H_2O$	1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Mn^{3+} + e^- \rightleftarrows Mn^{2+}$	1,51
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftarrows Cl^- + H_2O$	1,49
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2Cl_2 + 3H_2O$	1,47
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$HIO + H^+ + e^- \rightleftarrows 1/2I_2 + H_2O$	1,45
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução sulfúrica-1M)	1,44
$BrO^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$	1,3595
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução clorídrica-1M)	1,28
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$	1,23

POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO (Cont.)

Semi-Reação	E (VOLTS)
$IO_3 + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2I_2 + 3H_2O$	1,195
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O$	1,19
Br_2 (liq.) $+ 2e^- \rightleftarrows 2Br^-$	1,065
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftarrows NO + H_2O$	1,00
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftarrows I^- + H_2O$	0,99
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^- + 2e^- \rightleftarrows Hg^{2+}$	0,920
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftarrows Cl^- + 2OH^-$	0,89
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftarrows CuI$	0,86
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg^0$	0,854
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	0,80
$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag^0$	0,7991
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg^0$	0,789
$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftarrows Br^- + 2OH^-$	0,76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O$	0,682
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$	0,61
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	0,564
$I_3^- + 2e^- \rightleftarrows 3I^-$	0,5355
$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$	0,535
$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu^0$	0,521
$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftarrows I^- + 2OH^-$	0,49

Semi-Reação	E (VOLTS)
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0$	0,337
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftarrows I^- + 6OH^-$	0,26
$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Cl^-$	0,2222
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2SO_3 + H_2O$	0,20
$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	0,153
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15
$S + 2H^+ + 2e^- \quad H_2S$	0,14
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$AgBr + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Br^-$	0,07
$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$	0,000
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftarrows HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0,08
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb^0$	-0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^0$	-0,136
$AgI + e^- \rightleftarrows Ag^0 + I^-$	-0,15
$CuI + e^- \rightleftarrows Cu^0 + I^-$	-0,19
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni^0$	-0,250
$V^{3+} + e^- \rightleftarrows V^{2+}$	-0,26
$PbCl_2 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + 2Cl^-$	-0,268
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Co^0$	-0,277
$PbBr_2 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + 2Br^-$	-0,280
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + SO_4^{2-}$	-0,36
$PbI + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + 2I^-$	-0,37
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd^0$	-0,403
$Cr^{3+} + e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$	-0,41

Semi-reação	E (VOLTS)
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe^0$	-0,440
$2CO_2$ (gás) $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2C_2O_4$ (aq.)	-0,49
$S + 2e^- \rightleftarrows S^{2-}$	-0,51
$U^{4+} + e^- \rightleftarrows U^{3+}$	-0,61
$HgS + 2e^- \rightleftarrows Hg^0 + S^{2-}$	-0,70
$Ag_2S + 2e^- \rightleftarrows 2Ag^0 + S^{2-}$	-0,71
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Cr^0$	-0,74
$Zn^{2} + 2e^- \rightleftarrows Zn^0$	-0,763
$2SO_3 + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows S_2O_4 + 4OH^-$	-1,12
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mn^0$	-1,18
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows Zn^0 + 4OH^-$	-1,22
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al^0$	-1,66
$H_2 + 2e^- \rightleftarrows 2H^+$	-2,25
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftarrows Al^0 + 4OH^-$	-2,35
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mg^0$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightleftarrows Na^0$	-2,714
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ca^0$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sr^0$	-2,89
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ba^0$	-2,90
$K^+ + e^- \rightleftarrows K^0$	-2,925
$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li^0$	-3,045

A.4. PESOS ATÔMICOS BASEADOS NO ISÓTOPO C = 12 [a]

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico
Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,9815
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,75
Argônio	Ar	18	39,948
Arsênio	As	33	74,9216
Astatínio	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,34
Berílio	Be	4	9,0122
Berquélio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208,980
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,909
Cádmio	Cd	48	112,40
Cálcio	Ca	20	40,08
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,01115
Cério	Ce	58	140,12
Césio	Cs	55	132,905
Chumbo	Pb	82	207,19
Cloro	Cl	17	35,453
Cobalto	Co	27	58,9332
Cobre	Cu	29	63,54
Criptônio	Kr	36	83,80
Crômio	Cr	24	51,996
Cúrio	Cm	96	(247)
Disprósio	Dy	66	162,50
Einstêinio	Es	99	(254)
Enxofre	S	16	32,064
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,956
Estanho	Sn	50	118,69
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,96
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,847
Flúor	F	9	18,9984
Fósforo	P	15	30,9738
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,72
Germânio	Ge	32	72,59
Háfnio	Hf	72	178,49
Hélio	He	2	4,0026
Hidrogênio	H	1	1,00797
Holmio	Ho	67	164,930
Índio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,9044
Irídio	Ir	77	192,2
Itérbio	Yb	70	173,04
Ítrio	Y	39	88,905
Lantânio	La	57	138,91
Laurêncio	Lr	103	(256)
Lítio	Li	3	6,9417

PESOS ATÔMICOS BASEADOS NO ISÓTOPO C = 12 [a] (Cont.)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico
Lutécio	Lu	71	174,97
Magnésio	Mg	12	24,312
Manganês	Mn	25	54,9380
Mendelévio	Md	101	(258)
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,94
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,183
Netúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,906
Níquel	Ni	28	58,71
Nitrogênio	N	7	14,0067
Nobélio	No	102	(255)
Osmio	Os	76	190,2
Ouro	Au	79	196,967
Oxigênio	O	8	15,9994
Paládio	Pd	46	106,4
Platina	Pt	78	195,09
Plutônio	Pu	94	(244)
Polônio	Po	84	(209)
Potássio	K	19	39,102
Praseodímio	Pr	59	140,907
Prata	Ag	47	107,870
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	(231)
Rádio	Ra	88	(266)
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,2
Ródio	Rh	45	102,905
Rubídio	Rb	37	85,47
Rutênio	Ru	44	101,07
Samário	Sm	62	150,35
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,086
Sódio	Na	11	22,9898
Tálio	Tl	81	204,37
Tântalo	Ta	73	180,948
Tecnésio	Tc	43	(97)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,924
Titânio	Ti	22	47,90
Tório	Th	90	232,038
Túlio	Tm	69	167,934
Tungstênio	W	74	183,85
Urânio	U	92	238,03
Vanádio	V	23	50,942
Xenônio	Xe	54	131,30
Zinco	Zn	30	65,37
Zircônio	Zr	40	91,22

(a) Os valores entre parênteses indicam os pesos atômicos dos isótopos mais estáveis.

A.5. PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS

$AgBr$	187,78
$AgCNS$	165,95
$AgCl$	143,32
Ag_2CrO_4	331,74
AgI	234,77
$AgNO_3$	169,88
Ag_3PO_4	418,58
Ag_2S	247,80
$Al(C_9H_6ON)_3$ (quinolinato)	459,45
Al_2O_3	101,96
$Al(OH)_3$	78,00
$Al_2(SO_4)_3$	342,15
As_2O_3	197,84
As_2O_5	229,84
As_2S_3	246,03
$BaCO_3$	197,35
$BaCl_2$	208,24
$Ba(ClO_4)_2$	336,24
$BaCrO_4$	253,34
BaF_2	175,34
BaO	153,34
$Ba(OH)_2$	171,36
$Ba_3(PO_4)_2$	601,97
$BaSO_4$	233,40
Bi_2S_3	514,16
BF_3	67,81

B_2O_3	69,62
$CaCO_3$	100,09
CaC_2O_4	128,10
CaF_2	78,08
CaO	56,08
$Ca(OH)_2$	74,10
$Ca(NO_3)_2$	164,10
$Ca_3(PO_4)_2$	310,19
$CaSO_4$	136,14
$(C_2H_5)_3N$	101,19
$Ce(IO_3)_3$	489,91
CeO_2	172,12
$Ce(SO_4)_2$	332,25
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,22
$(NH_4)_2Ce(SO_4)_32H_2O$	500,41
CO	28,01
CO_2	44,01
$CO(NH_2)_2$ (uréia)	60,05
CrO_3	99,99
Cr_2O_3	151,99
$Cr(OH)_3$	103,01
$Cu(NO_3)_2$	187,54
CuO	79,54
Cu_2O	143,08
$CuSO_4.5H_2O$	249,68
CuS	95,60

Cu_2S	159,14
EDTA, dissódico, $2H_2O$	372,24
$FeCO_3$	115,86
FeO	71,85
Fe_2O_3	159,69
Fe_3O_4	231,54
$Fe(OH)_2$	89,87
$Fe(OH)_3$	106,87
FeS	87,91
$FeSO_4.7H_2O$	278,02
$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	392,14
$Fe_2(SO_4)_3$	399,89
$Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$	964,38
H_3BO_3	61,83
HBr	80,92
$HCHO_2$ (ácido fórmico)	46,03
$HC_2H_3O_2$ (ácido acético)	60,05
$H_2C_2O_4.2H_2O$ (ácido oxálico)	126,07
$H_2C_4H_4O_6$ (ácido tartárico)	150,09
$H_2C_8H_4O_4$ (ácido ftálico)	166,14
HCl	36,46
$HClO_4$	100,46
HF	20,01
HNO_2	47,01
HNO_3	63,02
H_2O_2	34,02

H_3PO_4	97,99
H_2S	34,08
H_2SO_3	82,08
H_2SO_4	98,08
HgS	232,65
Hg_2Cl_2	472,08
KBr	119,01
$KBrO_3$	167,01
KCN	65,12
KCNS	97,18
K_2CO_3	138,22
KCl	74,56
$KClO_3$	122,55
$KClO_4$	138,55
K_2CrO_4	194,20
$K_2Cr_2O_7$	294,20
$K_3Fe(CN)_6$	329,26
$K_4Fe(CN)_6$	368,36
$KHCO_3$	100,12
KHC_2O_4	128,13
$KHC_8H_4O_4$ (biftalato)	204,23
KH_2PO_4	136,09
K_2HPO_4	174,19
KI	166,00
KIO_3	214,00
KIO_4	230,00

Composto	Peso molecular
$KMnO_4$	158,04
KNO_2	85,11
KNO_3	101,11
KOH	56,11
K_3PO_4	212,01
K_2SO_4	174,26
$K_2S_2O_4$	270,32
Li_2SO_4	109,94
$MgCO_3$	84,32
MgC_2O_4	112,33
$Mg(C_9H_6ON)_2$ (quinolinato)	312,62
$MgCl_2$	95,22
$Mg(ClO_4)_2$	223,22
$MgNH_4PO_4$	137,33
MgO	40,31
$Mg(OH)_2$	58,33
$Mg_2P_2O_7$	222,56
$MgSO_4$	120,37
MnO_2	86,94
Mn_3O_4	228,81
$Mn(OH)_2$	88,96
MnS	87,00
MoO_3	143,94
Mo_2O_3	239,88
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (bórax)	381,38
NaBr	102,90

Composto	Peso molecular
$NaC_2H_3O_2$ (acetato)	82,03
NaCH	49,01
NaCNS	81,07
Na_2CO_3	105,99
$Na_2C_2O_4$	134,00
NaCl	58,44
NaClO	74,44
$NaClO_2$	90,44
$NaHCO_3$	84,01
NaH_2PO_4	119,99
Na_2HPO_4	141,98
NaI	149,89
$NaNO_2$	69,00
$NaNO_3$	85,00
Na_2O_2	77,98
NaOH	40,00
Na_3PO_4	163,95
Na_2S	78,04
Na_2SO_3	126,04
Na_2SO_4	142,04
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,18
NH_3	17,03
$(NH_4)_2CO_3$	96,09
$(NH_4)_2C_2O_4$	124,10
NH_4Cl	53,49
NH_2OH	33,03

NH_4OH	35,05
$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4$	1.876,36
$(NH_4)_2SO_4$	132,13
$NiCl_2$	129,62
P_2O_5	141,95
$PbCO_3$	267,20
$PbCrO_4$	323,19
PbI_2	461,00
PbO	223,19
PbO_2	239,19
Pb_3O_4	685,57
$Pb(OH)_2$	241,21
PbS	239,25
$PbSO_4$	303,25
PdO_2	138,40
$Pd(NO_3)_2$	230,40
Sb_2O_3	291,50
Sb_2O_4	307,50
Sb_2O_5	323,50
Sb_2S_3	339,69
SiF	104,08
SiO_2	60,09
$SnCl_2$	189,60
SnO_2	150,69
SnS	150,75
SO_2	64,06

PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS (Cont.)

SO_3	80,06
$SrCO_3$	147,63
SrC_2O_4	175,64
$Sr_3(PO_4)_2$	452,81
$SrSO_4$	183,68
TiO_2	79,90
U_3O_8	842,09
V_2S_5	181,88
$Zn_2P_2O_7$	304,69
ZnS	97,43
$ZnSO_4$	161,43

ÍNDICE

A

Acetato
- reações com
  - ácido sulfúrico conc., 272
  - etanol/H_2SO_4, 273
  - pirólise, 274

Acidez, teste de, 115

Água
- ionização, 44
- produto iônico, tab., 45

Alumínio
- reações de identificação
  - hidróxido de sódio, 160
- reações de separação
  - hidróxido de amônio, 154
  - hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
  - hidroxido de sódio, 152
  - sulfeto de amônio, 156

Amônio, íon
- cobaltonitrito de sódio, 125
- hidróxido de sódio, 126

Análise
- ânions, 235
- complexos, 105
- macroanálise, 28
- materiais usados, 109
- microanálise, 28
- misturas de sólidos, 279
- qualitativa
  - história, 24
  - proposição, 24
  - tioacetamida na, 87
- semimicroanálise, 28

Ânions
- testes específicos
  - provas diretas, 244
  - extrato com soda, 244, 247
- testes prévios
  - pH, 237
  - solubilidade em água, 236
  - tratamento com H_2SO_4 conc., 237

Antimônio
- identificação, 207
- reações com
  - ácido clorídrico, 207
  - gás sulfídrico, 205

hidróxido de sódio, 206

Arsênio
reações com
ácido clorídrico, 205
gás sulfídrico, 203
hidróxido de sódio, 204
nitrato de prata, 205
teste de chama, 203

B

Balanceamento de equações de
óxido-redução, 96

Bário
reações com
carbonato de amônio, 137
dicromato de potássio, 139
oxalato de amônio, 138
sulfato de amônio, 140
teste de chama, 136

Bismuto
reações de identificação
estanito de sódio, 190
reações de separação
gás sulfídrico, 183
hidróxido de amônio, 186
sulfato de amônio, 185

Borato
reação com etanol/H_2SO_4, 277

Brometo
reações com
ácido sulfúrico conc., 252
água de cloro, 252
nitrato de prata, 253
permanganato de potássio, 254

C

Cádmio
reações de identificação
gás sulfídrico, 192
na presença de cobre, 192
reações de separação
gás sulfídrico, 183
hidróxido de amônio, 186
sulfato de amônio, 185

Cálcio
reações com
carbonato de amônio, 137
dicromato de potássio, 139

oxalato de amônio, 138
sulfato de amônio, 140

Carbonato
reação com HCl em sistema fechado, 167

Cátions, classificação analítica, 31

Chumbo
reações de identificação
ácido sulfúrico, 228
dicromato de potássio, 189, 227
iodeto de potássio, 227
reações de separação
ácido clorídrico, 220
gás sulfídrico, 183, 223
hidróxido de amônio, 186
sulfato de amônio, 185

Cloreto
reações com
ácido sulfúrico conc., 248
nitrato de prata, 249

Cobalto
reações de identificação
tiocianato de amônio, 166
pérola de bórax, 162
reações de separação
hidróxido de amônio, 154
hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
hidróxido de sódio, 152
sulfeto de amônio, 156

Cobre
reações de identificação
ferrocianeto de potássio, 191
hidróxido de amônio, 191
teste de chama, 191
reações de separação
gás sulfídrico, 183
hidróxido de amônio, 186

Complexos
aplicações nas separações, 105
constantes de dissociação, tab., 103
equilíbrio, 102

Concentrações de soluções
como expressar, 35

Constantes de
dissociação
ácidos fracos e bases fracas, 57, 58
complexos, 103
hidrólise 58

velocidade, 41

Crômio
reações de identificação
água oxigenada/NaOH, 161
pérola de bórax, 161
reações de separação
hidróxido de amônio, 154
hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
hidróxido de sódio, 152
sulfeto de amônio, 156

D

Dissolução de sulfetos
por reações de óxido-redução, 99

E

Equilíbrio químico, 39, 42
ácido fraco e base fraca, 50
constantes de dissociação, tab., 57, 58
cinética, 40

Estanho
identificação, 210
reações com
ácido clorídrico, 209
gás sulfídrico, 208
hidróxido de sódio, 209

Estrôncio
reações com
carbonato de amônio, 137
dicromato de potássio, 139
oxalato de amônio, 138
sulfato de amônio, 140
teste de chama, 136

Extrato com soda
discussão, 244
procedimento, 247

F

Ferro
reações de identificação
ferrocianeto de potássio, 160
tiocianato de amônio, 159

reações de separação
hidróxido de amônio, 154
hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
hidróxido de sódio, 152
sulfeto de amônio, 156

Fluoreto
reação com ácido sulfúrico, 247

Fosfato
reações com
molibdato de amônio,
nitrato de prata, 271

Fração Molar, 35

H

Hidrólise de sais, 58
constante de, 59

I

Iodeto
reações com
ácio sulfúrico conc., 256
água de cloro, 257
nitrato de prata, 258
nitrito de sódio, 259
reações para eliminação, 255

Íons complexos, 101

M

Macroanálise, definição, 28

Magnésio
reações com
carbonato de amônio, 134
hidróxido de amônio, 133
hidróxido de sódio, 132
monohidrogeno-fosfato de sódio, 135

Manganês
reações de identificação
oxidação a permanganato, 164
pérola de bórax, 166
precipitação de $MnO(OH)_2$, 165
reações de separação
hidróxido de amônio, 154
hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
hidróxido de sódio, **152**
sulfeto de amônio, 156

Mercúrio
desproporcionamento do Hg(I), 224
reações de identificação
cloreto estanoso, 188, 229
cobre, 187, 230
reações de separação
ácido clorídrico, 220

gás sulfídrico, 183
hidróxido de amônio, 186
sulfato de amônio, 185

Microanálise, definição, 28

Molaridade, 36

Molalidade, 37

N

Níquel
reações de identificação
dimetilglioxima, 168
pérola de bórax, 169
reações de separação
hidróxido de amônio, 154
hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
hidróxido de sódio, 152
sulfeto de amônio, 156

Nitrato
reações com
ácido sulfúrico conc., 261
sulfato ferroso, 262
zinco metálico/NaOH, 264

Nitrito
eliminação para teste de nitrato, 263
reações com
ácido sulfâmico, 266
ácido sulfúrico dil., 265
sulfato ferroso, 265
zinco metálico/NaOH, 266

Normalidade, 37

Número de oxidação, 92

O

Oxidação, 95

Oxidante, 95

Óxido-redução
reações de, 91
acêrto de coeficientes, 96
uso na dissolução de sulfetos, 99

P

Pérola de bórax
crômio, 161
manganês, 166

cobalto, 167
níquel, 169

pH, conceito, 46

Porcentagem
em peso, 38
em volume, 38

Potássio,
reações com
ácido perclórico, 125
cobaltonitrito de sódio, 123
teste de chama, 121

Prata
reações de identificação
cloreto de prata/NH_3, 205
hidróxido de sódio, 225
reações de separação
ácido clorídrico, 220
gás sulfídrico, 223

Precipitação controlada, 78
de sulfetos, 81
tioacetamida, proced., 87

Precipitado
lavagem e transferência, 113

Produto de
solubilidade, 71, 73(tab.), 75
iônico da água, 44, 45(tab.)

R

Reações analíticas
cátions do grupo I, tab., 127
grupo II, tab., 144, 147
grupo III, tab., 175, 176
subgrupo IVA, tab., 198, 199
subgrupo IVB, tab., 214
grupo V, tab., 232
óxido-redução,
seletividade e sensibilidade, 26

Redução, 95

Redutor, 95

Relatório, caderno de, 33

Resíduos insolúveis, tratamento, 282

S

Semimicroanálise, definição, 28

Separação
cátions do grupo II, proced., 141
grupo III, proced., 169
subgrupo IVA, proced., 193
subgrupo IVB, proced., 210
subgrupo IVA do subgrupo IVB, proced., 212
grupo V, proced., 220
esquema analítico para o grupo II, 148
grupo III, 178
subgrupo IVA, 200
subgrupo IVA do subgrupo IVB, 215
grupo V, 233

Sistema fechado
teste para carbonato, 268

Sódio
prova de chama, 118
reação com acetato de zinco e uranila, 120

Solução tampão, 66

Solubilidade
de sólidos iônicos, 70, 75
produto de, tab., 73

Sulfato, reação com $BaCl_2$, 260

Sulfeto
reações com
ácido clorídrico diluído, 275
nitroprussiato de sódio, 276
separação, 81, 84, 87

T

Tampão, 66

Teste de chama,
arsênio, 203
bário, 136
cálcio, 136
estrôncio, 136
potássio, 121
sódio, 118

Tioacetamida
na análise qualitativa, 87

V

Vidro de cobalto
teste para potássio, 122

Zinco
reações de identificação
ferrocianeto de potássio, 164
gás sulfídrico, 162
teste do verde de Rinmam, 163
reações de separação
hidróxido de amônio, 154
hidróxido de amônio/NH_4Cl, 156
hidróxido de sódio, 152
sulfeto de amônio, 156